

L. Landau
A. Ajiezer
E. Lifshitz



CURSO DE FISICA GENERAL

Mecánica y Física molecular



Editorial MIR
Moscù

53
L 22
CDU 530 (075,8)=60

Traducido del ruso por el Candidato
a Doctor en Ciencias Filológicas
Manuel Gisbert Talens

Impreso en la URSS,
1973

На испанском языке

INDICE

PRÓLOGO DE LA PRIMERA EDICIÓN RUSA

El objetivo de este libro es exponer al lector el concepto de los principales fenómenos físicos y de las leyes físicas más importantes. En lo posible, los autores han procurado escribir un libro de pequeño volumen, limitándose solamente a lo principal y omitiendo lo secundario. Por eso, en ninguna de las partes se pretende que la exposición sea total y completa. Las deducciones de las fórmulas solamente se dan para que puedan ayudar al lector a comprender la relación entre los fenómenos. Por ello, las fórmulas se deducen, en lo posible, basándose en los ejemplos más sencillos. Los autores consideran que la deducción sistemática de las fórmulas y ecuaciones se debe exponer en el curso de Física teórica.

Para el manejo de este libro es necesario, además de saber álgebra y trigonometría, tener nociones del Cálculo diferencial y del Algebra vectorial. Se sobrentiende que se posee nociones de los fundamentales conceptos físicos y químicos, según el programa de segunda enseñanza. Los autores esperan que el libro pueda ser útil para los estudiantes de las facultades de Física de las universidades y de los centros de enseñanza superior, en los que la Física desempeña un papel importante, y también para los profesores de Física de las escuelas e institutos de segunda enseñanza.

Este libro se escribió en 1937, pero, por diferentes causas, se retuvo su edición. Para la presente edición se ha revisado totalmente y se ha completado, pero el plan y el contenido fundamental siguen siendo los mismos.

Por desgracia, debido a la enfermedad como consecuencia de la trágica catástrofe automovilística, nuestro amigo y maestro L. D. Landáu no ha podido tomar parte en la preparación de esta edición. Hemos procurado seguir en todo el espíritu de exposición del material indicado por el maestro.

Además, hemos seguido, en lo posible, los principios antes sentados de elección del material, basándonos para ello, tanto en la variante primitiva del libro,

como en el curso estenográfico de conferencias de Física general expuesto por L. D. Landáu en la Facultad de Física técnica de la Universidad estatal de Moscú, editado por esta universidad en 1948.
Según el plan inicial y para no alterar la coherencia de la exposición, la descripción de los métodos de la investigación experimental de los fenómenos térmicos se debía hacer en un capítulo aparte y al final del libro. Sentimos no haber podido realizar esta parte del plan y, para evitar ulteriores dilaciones, hemos decidido editar el libro sin este capítulo.

A. I. Ajiézer, E. M. Lifshitz

Junio de 1965

Capítulo I

MECÁNICA DEL PUNTO

§ 1. Principio de la relatividad del movimiento

El concepto fundamental de *la Mecánica* es el de *movimiento*, es decir, el de desplazamiento de un cuerpo con respecto a los demás cuerpos. Claro está que sin estos cuerpos no podríamos hablar de movimiento, ya que éste siempre es relativo. El movimiento absoluto de un cuerpo, sin referencia a ningún otro cuerpo, carece de sentido.

La relatividad del movimiento está vinculada con la relatividad del propio concepto del espacio. Nosotros no podemos hablar de la posición ocupada en el espacio absoluto, independientemente de los cuerpos que se hallan en él, sino solamente de la posición con respecto a determinados cuerpos.

El conjunto de cuerpos que convencionalmente se consideran inmóviles y que con respecto a los mismos se examina el movimiento de los otros cuerpos, en Física se denomina *sistema de referencia* o *de comparación*. El sistema de referencia se puede elegir arbitrariamente de infinitas maneras; con ello, claro está, el movimiento de un cuerpo cualquiera en distintos sistemas de referencia, aparecerá de diferente manera. Si el sistema de referencia está en el mismo cuerpo, éste se hallará en reposo con respecto al sistema, pero se moverá con respecto a otros sistemas, con la particularidad de que en distintos sistemas se moverá de manera diferente, es decir, según distintas trayectorias.

Los diferentes sistemas de referencia son equitativos e igualmente permisibles en el estudio del movimiento de cualquier cuerpo. No obstante, hablando en general, los fenómenos físicos transcurren de distinta manera en los diferentes sistemas de referencia. Por eso hay la posibilidad de distinguir los diferentes sistemas de referencia. En natural elegir el sistema de referencia de manera que los fenómenos de la naturaleza aparezcan en él de la forma más simple.

Sea un cuerpo que se halle tan lejos de los demás, que no sufra ninguna influencia por parte de éstos. Se dice que este cuerpo se *mueve libremente*.

Está claro que, en realidad, las condiciones de movimiento libre pueden tener lugar sólo con mayor o menor grado de exactitud; pero, en principio, se puede uno representar con el alto grado de exactitud que se quiera, que el cuerpo no interacciona con los otros cuerpos.

El movimiento libre, lo mismo que las demás clases de movimiento, aparece de distinta manera en los diferentes sistemas de referencia. Sin embargo, de elegir como sistema de referencia un sistema ligado a un cuerpo cualquiera que se desplace libremente, los movimientos libres de los demás cuerpos aparecerán en este sistema de una manera muy simple: el movimiento será rectilíneo y uniforme o, de otra manera, a velocidad constante en magnitud y dirección. Esto es en esencia la llamada *ley* (principio) *de la inercia*, descubierta por Galileo. El sistema de referencia ligado al cuerpo que se desplaza libremente se denomina *sistema inercial*. El principio de la inercia también se denomina *primera ley de Newton*.

A primera vista puede parecer que la introducción del sistema inercial, como sistema excepcional por sus propiedades, ofrece la posibilidad de determinar el concepto de espacio absoluto y de reposo absoluto con respecto a este sistema. En realidad esto no es así, ya que hay infinitos sistemas inerciales. Efectivamente, si un sistema se desplaza con respecto al sistema inercial a velocidad constante (en magnitud y dirección), también será inercial.

Hay que subrayar que la existencia de sistemas inerciales no es una necesidad puramente lógica. La afirmación de que existen, en principio, sistemas de referencia con respecto a los cuales el movimiento libre de los cuerpos se verifica rectilínea y uniformemente, es una de las leyes fundamentales de la naturaleza.

Al estudiar el movimiento libre, no podemos, claro está, distinguir diferentes sistemas inerciales. Surge la siguiente pregunta: al estudiar otros fenómenos físicos, ¿se puede distinguir en algo un sistema inercial de otro y, de esta manera, destacar uno de los sistemas considerándolo peculiar? Si esta distinción fuera posible, podríamos decir que existen los conceptos de espacio absoluto y reposo absoluto con respecto a este sistema de referencia. Pero tal sistema inercial no existe, ya que todos los fenómenos físicos transcurren de la misma manera en los diferentes sistemas inerciales.

Todas las leyes de la naturaleza tienen el mismo aspecto en todos los sistemas inerciales, los cuales, por lo tanto, no se pueden distinguir entre sí y son equivalentes físicamente.
Esta ley, que es una de las principales de la Física, se denomina *principio de la relatividad* del movimiento y priva de todo sentido a los conceptos de espacio absoluto, reposo absoluto y movimiento absoluto.
Como todas las leyes físicas se formulan de la misma manera en todos los sistemas inerciales, mientras que las enunciaciones en los distintos sistemas acelerados (no inerciales) se diferencian, es natural estudiar todos los fenómenos físicos precisamente en los sistemas inerciales. Así lo haremos en adelante, a excepción de los casos en que se especifique particularmente.
En realidad, los sistemas de referencia utilizados en los experimentos físicos son inerciales con mayor o menor grado de exactitud. Así, el más corriente es el sistema de referencia relacionado con la esfera terrestre, en la cual vivimos. Este sistema no es inercial debido a la rotación diaria de la Tierra alrededor de su eje y al movimiento de traslación alrededor del Sol. Los distintos puntos de la esfera terrestre efectúan estos movimientos a diferentes, y no constantes, velocidades; por eso, el sistema ligado a la Tierra no es inercial. No obstante, debido a la lentitud relativa de variación de la dirección de las velocidades del movimiento diario de la Tierra alrededor del eje y del movimiento de la Tierra alrededor del Sol, realmente se comete un error muy pequeño, insignificante para una serie de experimentos físicos, al considerar inercial al sistema de referencia «terrestre». Aunque la diferencia entre el movimiento en el sistema terrestre de referencia y en el sistema inercial es muy pequeño, se puede observar, por ejemplo, con ayuda del péndulo de Foucault, cuyo plano de oscilación se desplaza lentamente con respecto a la superficie terrestre (para más detalles V. el § 31).

§ 2. Velocidad

El estudio de las leyes del movimiento es natural empezarlo con el movimiento de un cuerpo cuyas dimensiones sean suficientemente pequeñas. El movimiento de tal cuerpo se efectúa de la manera más sencilla, ya que podemos no tener en cuenta la rotación del cuerpo ni el desplazamiento relativo de las distintas partes del cuerpo entre sí.

Un cuerpo cuyas dimensiones se puedan despreciar al examinar su movimiento, se denomina *punto material* y es el fundamental objeto de estudio de la Mecánica. Frecuentemente hablaremos del punto material como de una «partícula».

La posibilidad de considerar el movimiento de cierto cuerpo como movimiento del punto material, no sólo viene determinada por las dimensiones absolutas del cuerpo, sino que depende de las condiciones del problema físico planteado. Por ejemplo, al estudiar el movimiento de la Tierra alrededor del Sol, se puede considerar la Tierra como un punto material. Sin embargo, la Tierra no se puede considerar de ninguna de las maneras un punto material al estudiar su rotación diaria alrededor del eje.

La posición del punto material en el espacio se puede determinar completamente con sus tres coordenadas, por ejemplo, con las tres coordenadas cartesianas x, y, z. En este caso se dice que el punto material posee tres *grados de libertad*.

El conjunto de las tres magnitudes x, y, z forma el radio vector r de la partícula, dirigido desde el origen de coordenadas al punto en que se halla la partícula.

El movimiento del punto material lo caracteriza su *velocidad*. En el movimiento uniforme, el valor de la velocidad se determina simplemente como el camino recorrido por la partícula por unidad de tiempo. En el caso general, cuando el movimiento es variado y cambia de dirección, la velocidad de la partícula hay que determinarla como un vector igual al cociente de dividir el vector de desplazamiento infinitamente pequeño $\boldsymbol{ds}$ de la partícula por el correspondiente intervalo de tiempo infinitamente pequeño dt. Por consiguiente, designando con $\boldsymbol{v}$ el vector velocidad, tendremos que

$$\boldsymbol{v} = \frac{\boldsymbol{ds}}{dt}.$$

La dirección del vector velocidad v coincide con la de $\boldsymbol{ds}$, es decir, en cada momento, la velocidad va dirigida según la tangente a la trayectoria de la partícula en el sentido del movimiento.

En la fig. 1 se representa la trayectoria del movimiento de un punto material y se indican sus radios vectores $\boldsymbol{r}$ y $\boldsymbol{r}+\boldsymbol{dr}$ en los momentos t y $t+dt$. Aplicando la regla de la composición (suma) de vectores, puede uno convencerse fácilmente de que el despla-

Fig. 1.

zamiento infinitamente pequeño $\boldsymbol{ds}$ del punto es igual a la diferencia de los radios vectores de la partícula en los momentos inicial y final, $\boldsymbol{ds}=\boldsymbol{dr}$. Por eso, la velocidad $\boldsymbol{v}$ se puede representar de la siguiente forma

$$\boldsymbol{v}=\frac{d\boldsymbol{r}}{dt},$$

es decir, la velocidad es la derivada del radio vector de la partícula móvil con respecto al tiempo. Como las componentes del radio vector $\boldsymbol{r}$ son las coordenadas x, y, z del punto, las componentes o proyecciones de la velocidad sobre los ejes de coordenadas x, y, z serán iguales a las derivadas

$$v_x=\frac{dx}{dt}, \qquad v_y=\frac{dy}{dt}, \qquad v_z=\frac{dz}{dt}.$$

Además de la posición, la velocidad es la magnitud fundamental que caracteriza el estado del movimiento del punto material. El estado de la partícula viene determinado, por consiguiente, mediante seis magnitudes: tres coordenadas y tres componentes de la velocidad.

Establezcamos la relación entre los valores de las velocidades $\boldsymbol{v}$ y $\boldsymbol{v}'$ de un mismo punto material en dos sistemas de referencia distintos $\boldsymbol{K}$ y $\boldsymbol{K}'$. Si en el tiempo dt el punto material se ha desplazado a una distancia $\boldsymbol{ds}$ respecto al sistema $\boldsymbol{K}$ de referencia, y el sistema $\boldsymbol{K}$ se ha desplazado con respecto al sistema $\boldsymbol{K}'$ a la distancia $d\boldsymbol{S}$, de la regla de composición de vectores tendremos que el desplazamiento del punto material con respecto al sistema $\boldsymbol{K}'$ será $\boldsymbol{ds}'=\boldsymbol{ds}+d\boldsymbol{S}$. Dividiendo ambas partes de esta igualdad por el intervalo dt de tiempo y designando con $\boldsymbol{V}$ la velocidad del sistema K con respecto al K', hallamos que

$$\boldsymbol{v}'=\boldsymbol{v}+V.$$

Esta fórmula, que relaciona las velocidades de un mismo punto material en diferentes sistemas de referencia, se denomina *regla de composición de velocidades.*

A primera vista, la regla de composición de velocidades parece completamente evidente. No obstante hay que tener en cuenta que se ha basado en la tácita suposición del transcurso absoluto del tiempo. Efectivamente, hemos considerado que el intervalo de tiempo durante el cual la partícula se desplaza en la magnitud $\boldsymbol{ds}$ en el sistema K, es igual al intervalo de

tiempo durante el cual la partícula se desplaza en la magnitud ds' en el sistema K'. Esta suposición, estrictamente hablando, resulta falsa; pero las consecuencias desprendidas al considerar el tiempo una magnitud no absoluta, empiezan a revelarse solamente cuando las velocidades son muy elevadas, comparables a la de la luz. En particular, a esas velocidades ya no se cumple la regla de composición de velocidades. En adelante examinaremos sólo las velocidades suficientemente pequeñas, cuando la suposición de que el tiempo es absoluto está bien justificada.

La mecánica basada en la suposición del tiempo absoluto se denomina *de Newton* o *clásica*. Solamente esta mecánica estudiaremos nosotros. Las leyes fundamentales de esta mecánica las formuló Newton en su libro «Principios matemáticos de filosofía natural», publicado en 1687.

§ 3. Impulsión

En el movimiento libre del punto material, cuando éste no interacciona con otros cuerpos, su velocidad en los sistemas inerciales permanece invariable. Y al contrario, si los puntos materiales interaccionan entre sí, sus velocidades varían con el tiempo. No obstante, las variaciones de las velocidades de las partículas que interaccionan, no son independientes completamente, sino que se relacionan entre sí. Para aclarar cómo es esta dependencia introducimos el concepto de *sistema cerrado*, comprendiendo con ello el conjunto de puntos materiales que interaccionan entre sí, pero que no lo hacen con los cuerpos que los rodean. Para el sistema cerrado existe una serie de magnitudes relacionadas con las velocidades y que no varían con el tiempo. Estas magnitudes, naturalmente, desempeñan un papel muy importante en la Mecánica.

Una de estas magnitudes invariables es *la impulsión* (el impulso) *total del sistema*. Esta es la suma vectorial de las impulsiones de cada uno de los puntos materiales que integran el sistema cerrado. El vector de impulsión del punto material se relaciona con la velocidad del mismo de manera muy sencilla: es proporcional a esta velocidad. El coeficiente de proporcionalidad es característico para cada punto material constante y se denomina *masa* del punto material. Designando por $\boldsymbol{p}$ el vector de impulsión de la

partícula y por m su masa, podemos escribir

$$\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v},$$

donde $\boldsymbol{v}$ es la velocidad de la partícula. La suma de los vectores $\boldsymbol{p}$, extendida a todas las partículas del sistema cerrado, es la impulsión total del sistema:

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2 + \ldots\ldots = m_1\boldsymbol{v}_1 + m_2\boldsymbol{v}_2 + \ldots,$$

donde los subíndices representan el número de las diferentes partículas. Esta magnitud no varía con el tiempo:

$$\boldsymbol{P} = \text{const}.$$

Por lo tanto, la impulsión total de un sistema cerrado se conserva constante. Esta aseveración se denomina *ley (principio) de la conservación de la impulsión*. En el § 15 hablaremos del origen de esta ley.

Como la impulsión es un vector, la ley de la conservación de la impulsión se descompone en tres leyes que expresan la constancia con respecto al tiempo de las tres componentes de la impulsión total.

En la ley de la conservación de la impulsión entra una magnitud nueva: la masa de la partícula. Utilizando esta ley se puede determinar la relación de las masas de las partículas. Efectivamente, supongamos que dos puntos materiales chocan entre sí. Designemos sus masas por m_1 y m_2. Sean $\boldsymbol{v}_1$ y $\boldsymbol{v}_2$ las velocidades de las partículas antes de la colisión y $\boldsymbol{v}_1'$ y $\boldsymbol{v}_2'$, después de la misma. Entonces, de la ley de la conservación de la impulsión se desprende que

$$m_1\boldsymbol{v}_1 + m_2\boldsymbol{v}_2 = m_1\boldsymbol{v}_1' + m_2\boldsymbol{v}_2'.$$

Designando por $\Delta\boldsymbol{v}_1$ y $\Delta\boldsymbol{v}_2$ las variaciones de las velocidades de ambas partículas, escribiremos la ecuación de la siguiente manera:

$$m_1\,\Delta\boldsymbol{v}_1 + m_2\Delta\boldsymbol{v}_2 = 0,$$

de donde

$$\Delta\boldsymbol{v}_2 = -\frac{m_1}{m_2}\Delta\boldsymbol{v}_1\,.$$

Por lo tanto, las variaciones de las velocidades de dos partículas que interaccionan, son inversamente proporcionales a sus masas. Utilizando esta ecuación se puede determinar la relación de las masas en función de la variación de las velocidades de las partículas. Para ello elegiremos arbitrariamente un cuerpo

cualquiera, lo consideraremos de masa unidad y las masas de los demás cuerpos las relacionaremos con la de éste. En Física, como tal unidad de masa se toma, generalmente, el gramo (V. el § 8).

§ 4. Movimiento de reacción

La ley de la conservación de la impulsión es una de las leyes fundamentales de la naturaleza y se revela en una serie de fenómenos. En particular, es la base del movimiento de reacción.

Veamos cómo hallar la velocidad de un cohete en función de la variación de su masa. Sea v la velocidad y M la masa del cohete en cierto momento de tiempo t. Supongamos que en este momento empiezan a salir los gases de escape cuya velocidad respecto al cohete es igual a u. Al cabo del intervalo dt, la masa del cohete habrá disminuido y será igual a $M+dM$, donde $-dM$ es la masa del gas que ha salido, y la velocidad habrá aumentado y será igual a $v+dv$. Comparemos ahora las impulsiones del sistema cohete+gases de escape en los momentos t y $t+dt$. Claro está que la impulsión inicial es Mv. La impulsión del cohete en el momento $t+dt$ es $(M+dM)$ $(v+dv)$, teniendo en cuenta que la magnitud dM es negativa, y la impul-

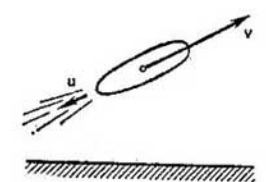


Fig. 2.

sión del gas de escape es $-dM\ (v-u)$, ya que la velocidad del gas con respecto a la Tierra, evidentemente, es $v-u$ (fig. 2). Según la ley de la conservación de la impulsión debemos igualar las magnitudes de las impulsiones en ambos momentos:

$$Mv = (M + dM)(v + dv) - dM(v - u),$$

de donde, despreciando la magnitud $dM\ dv$, que es infinitamente pequeña de segundo orden, obtenemos que

$$Mdv + udM = 0,$$

o

$$\frac{dM}{M} = -\frac{dv}{u}.$$

Consideraremos que la velocidad de salida del gas no varía con el tiempo. Entonces, la última ecuación se puede escribir de la siguiente manera:

$$d \ln M = -d \frac{v}{u},$$

de donde

$$\ln M + \frac{v}{u} = \text{const}.$$

El valor de la constante se determina de la condición de que, al iniciar el movimiento el cohete, es decir, cuando $v=0$, la masa del mismo era M_0, por lo tanto:

$$\text{const} = \ln M_0.$$

Colocando este valor en la ecuación obtenida, hallamos que

$$\ln M + \frac{v}{u} = \ln M_0,$$

y en definitiva

$$v = u \ln \frac{M_0}{M}.$$

Esta fórmula determina la velocidad del cohete en función de la variación de su masa.

§ 5. Centro de masas

Con la ley de la conservación de la impulsión está relacionada una importante propiedad de la masa: *el principio de conservación de la masa*. Para aclarar el contenido de este principio, examinemos, en un sistema cerrado de partículas, el punto denominado *centro de masas* (centro de inercia) del sistema. Las coordenadas del centro de masas son los valores medios de las coordenadas de las partículas, teniendo en cuenta que la coordenada de cada partícula se considera tantas veces, cuantas unidades de masa haya en la partícula. En otras palabras, si x_1, x_2, ... designan las coordenadas x de las partículas de masas m_1, m_2, ..., la coordenada x del centro de masas viene determinada por la fórmula

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2 + \cdots}{m_1 + m_2 + \cdots}.$$

De manera análoga se pueden escribir las fórmulas para las coordenadas y y z. Todas estas fórmulas se escriben en forma vectorial en una sola expresión para el radio vector $\boldsymbol{R}$ del centro de masas:

$$\boldsymbol{R}=\frac{m_1\boldsymbol{r}_1+m_2\boldsymbol{r}_2+\cdots}{m_1+m_2+\cdots},$$

donde $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots$ son los radios vectores de las partículas.

El centro de masas posee una propiedad muy notable y es que se desplaza a velocidad constante, mientras que las distintas partículas que componen el sistema cerrado, pueden moverse a velocidades variables con el tiempo. Efectivamente, examinemos la velocidad de desplazamiento del centro de masas. Esta velocidad es

$$\boldsymbol{V}=\frac{d\boldsymbol{R}}{dt}=\frac{m_1\frac{d\boldsymbol{r}_1}{dt}+m_2\frac{d\boldsymbol{r}_2}{dt}+\cdots}{m_1+m_2+\cdots}.$$

Pero $\frac{d\boldsymbol{r}_1}{dt}$ es la velocidad de la primera partícula; $\frac{d\boldsymbol{r}_2}{dt}$, la de la segunda, etc. Designando estas velocidades por $\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2, \ldots$, obtenemos

$$\boldsymbol{V}=\frac{m_1\boldsymbol{v}_1+m_2\boldsymbol{v}_2+\cdots}{m_1+m_2+\cdots}.$$

El numerador de esta expresión es la impulsión total del sistema, que hemos designado por $\boldsymbol{P}$. Por eso, definitivamente tenemos

$$\boldsymbol{V}=\frac{\boldsymbol{P}}{M},$$

donde M es la suma de las masas de todas las partículas: $M=m_1+m_2+\ldots$

Como la impulsión total del sistema se conserva, tampoco variará con el tiempo la velocidad del centro de masas.

Escribiendo la fórmula de la manera siguiente

$$\boldsymbol{P}=M\boldsymbol{V},$$

vemos que la impulsión total del sistema, la velocidad de desplazamiento de su centro de masas y la suma de las masas de todas las partículas que integran el sistema se relacionan de la misma manera que la impulsión, velocidad y masa de una partícula independiente. Nosotros podemos considerar la impulsión total del sistema como la impulsión de

un punto material que se halle en el centro de masas del sistema y de masa igual a la suma de las masas de todas las partículas del mismo. La velocidad del centro de masas se puede considerar como la velocidad de desplazamiento del sistema de partículas, considerado como un todo, y la suma de las masas de las distintas partículas representa la masa de todo el sistema.

De esta manera vemos que la masa de un cuerpo compuesto es igual a la suma de las masas de sus partes. Esta aseveración es muy habitual y puede parecer muy clarividente. No obstante, no es trivial, ni mucho menos, y representa una ley física que es consecuencia de la ley de la conservación de la impulsión.

Como la velocidad del centro de masas de un sistema cerrado de partículas no varía con el tiempo, ligando con su centro de masas un sistema de referencia, obtendremos un sistema inercial de referencia. Este sistema se denomina *sistema del centro de masas.* En este sistema de referencia, la impulsión total del sistema cerrado de partículas, evidentemente, será igual a cero. Al estudiar los fenómenos en un sistema de referencia de esta clase se evitan las complicaciones que aporta el movimiento del sistema de partículas considerado en su totalidad, y se revelan más claramente las propiedades de los procesos internos que se producen en el sistema. Por esta razón, en Física se utiliza frecuentemente el sistema de centro de masas.

§ 6. Aceleración

En el caso general de movimiento de un punto material, la velocidad varía constantemente en dirección y en magnitud. Supongamos que en el intervalo dt la velocidad ha variado en $d\boldsymbol{v}$. Si referimos esta variación a la unidad de tiempo, obtendremos el vector *aceleración* del punto material, que designaremos mediante $\boldsymbol{w}$:

$$\boldsymbol{w} = \frac{d\boldsymbol{v}}{dt}.$$

Así tenemos que la aceleración determina la variación de la velocidad de la partícula y es igual a la derivada de la velocidad con respecto al tiempo.

Si la dirección de la velocidad no varía, es decir, si el punto material se desplaza en línea recta, la aceleración estará dirigida según esta recta y evidente-

mente será

$$w = \frac{dv}{dt}.$$

También es fácil determinar la aceleración en el caso en que la velocidad varíe sólo en la dirección, permaneciendo constante en su magnitud. Este caso tiene lugar en el movimiento uniforme de un punto material según una circunferencia.

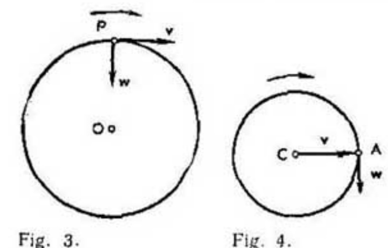


Fig. 3. Fig. 4.

Sea $\boldsymbol{v}$ la velocidad de la partícula en un momento determinado (fig. 3). Tracemos el vector $\boldsymbol{v}$ en un diagrama auxiliar a partir de cierto punto C (fig. 4). Si el movimiento de la partícula es uniforme y según una circunferencia, el extremo del vector $\boldsymbol{v}$ (punto A) también se desplazará uniformemente según la circunferencia de radio v, igual al valor absoluto de la velocidad. Está claro que la velocidad de desplazamiento del punto A será la aceleración de la partícula P, ya que el desplazamiento del punto A en el tiempo dt es igual a $d\boldsymbol{v}$, y, por consiguiente, la velocidad del punto A es igual a $\frac{d\boldsymbol{v}}{dt}$. Esta velocidad, siendo tangente a la circunferencia C, es perpendicular a $\boldsymbol{v}$. En la figura se designa mediante la letra $\boldsymbol{w}$. Si construimos el vector $\boldsymbol{w}$ en el punto P, evidentemente, estará dirigido hacia el centro de la circunferencia O. Así, la aceleración de un punto material que se desplaza uniformemente según una circunferencia, va dirigida hacia el centro de la circunferencia, es decir, es perpendicular a la velocidad.

Determinemos la magnitud de la aceleración $\boldsymbol{w}$. Para ello hay que hallar la velocidad del punto A, que se desplaza según una circunferencia de radio v. En el tiempo T, en que el punto P efectúa una rotación completa según la circunferencia O, el punto A lo

hará según la circunferencia C, es decir, recorrerá un camino igual a $2\pi v$. Por eso, la velocidad del punto A, igual a w, será

$$w = \frac{2\pi v}{T}.$$

Colocando aquí el valor del período $T = \frac{2\pi r}{v}$, donde r es el radio de la trayectoria de la partícula P. obtenemos definitivamente que

$$w = \frac{v^2}{r}.$$

Por lo tanto, si la velocidad sólo varía en magnitud, la dirección de la aceleración coincide con la de la velocidad; si la velocidad varía solamente de dirección, los vectores de la velocidad y de la aceleración son perpendiculares entre sí.
En el caso general, cuando la velocidad varía en magnitud y en dirección, la aceleración posee dos componentes: una según la dirección de la velocidad y la otra, perpendicular a la misma. La primera se denomina componente *tangencial* y es igual a la derivada de la magnitud de la velocidad con respecto al tiempo:

$$w_t = \frac{dv}{dt}.$$

La segunda componente de la aceleración, w_n, se denomina *normal*. Es proporcional al cuadrado de la velocidad de la partícula e inversamente proporcional al radio de curvatura de la trayectoria en el punto considerado.

§ 7. Fuerza

Si el punto material efectúa un movimiento libre, o sea, no interacciona con los cuerpos que le rodean, conservará su impulsión. Si, por el contrario, la partícula interacciona con los cuerpos que la rodean, su impulsión variará con el tiempo. Por lo tanto podemos considerar la variación de la impulsión del punto material como una medida de la influencia que ejercen sobre él los cuerpos que lo rodean. Cuanto mayor sea esta variación (por unidad de tiempo), más intensa será la influencia. Por eso, para determinar esta influencia es natural considerar la derivada del vector de la impulsión del punto material con respecto al tiempo. Esta derivada se denomina *fuerza*, y es la que actúa sobre el punto material.

Esta definición caracteriza un aspecto de la interacción, a saber, el grado de «reacción» del punto material ante la acción que ejercen sobre el mismo los cuerpos que lo rodean. Pero, por otro lado, al estudiar la interacción del punto material con los cuerpos que lo rodean, se puede relacionar la fuerza de esta interacción con las magnitudes que caracterizan el estado del punto material y el de los cuerpos que lo rodean.

Las fuerzas de interacción entre los puntos materiales (en la Mecánica clásica) dependen sólo de su posición. En otras palabras, las fuerzas que actúan entre las partículas, dependen solamente de la distancia entre éstas, pero no de las velocidades de las mismas.

El carácter de dependencia de las fuerzas con respecto a la distancia entre las partículas, se puede establecer, en muchos casos, partiendo del estudio de los fenómenos físicos que son la base de la interacción entre los puntos materiales.

Designemos por $\boldsymbol{F}$ la fuerza que actúa sobre el punto material considerado. Esta fuerza dependerá de las coordenadas del punto material y, además, de las magnitudes que caracterizan las propiedades y la posición de los cuerpos que lo rodean. Entonces podemos escribir la igualdad de las dos expresiones de la fuerza: la variación de la impulsión del punto material $\boldsymbol{p}$ por unidad de tiempo y $\boldsymbol{F}$, de donde

$$\frac{d\boldsymbol{p}}{dt}=\boldsymbol{F}.$$

Esta igualdad se denomina *ecuación del movimiento* del punto material.

Como $\boldsymbol{p}=m\boldsymbol{v}$, la ecuación del movimiento del punto material se puede escribir también de la siguiente manera:

$$m\frac{d\boldsymbol{v}}{dt}=\boldsymbol{F}.$$

De esta manera, la fuerza que actúa sobre un punto material, es igual al producto de la aceleración del punto material por su masa. Esta aseveración es el contenido de la *segunda ley de la mecánica de Newton*. No obstante, hay que subrayar que esta ley adquiere sentido concreto sólo después de establecer la clase de $\boldsymbol{F}$ en función de las coordenadas de la partícula. En este caso, es decir, si se conoce la clase de función de $\boldsymbol{F}$, la ecuación del movimiento permite, en principio, determinar la dependencia de la velocidad y de las

coordenadas del punto material respecto del tiempo. En otras palabras, nos permite determinar la trayectoria de su movimiento. En este caso, además de la clase de la función $\boldsymbol{F}$, es decir, de la ley de interacción de la partícula con los cuerpos que la rodean, se deben conocer las denominadas *condiciones iniciales*: posición y velocidad de la partícula en determinado momento tomado en calidad de inicial. Como la ecuación del movimiento determina el incremento de la velocidad de la partícula por cada intervalo de tiempo $dt(d\boldsymbol{v}=\frac{\boldsymbol{F}}{m}dt)$, y como por la velocidad se puede determinar la variación de la posición de la partícula en el espacio ($d\boldsymbol{r}=\boldsymbol{v}\,dt$), está claro que el conocimiento de la posición y velocidad iniciales de la partícula son suficientes para determinar por completo su movimiento ulterior. Precisamente en esto está el sentido de la afirmación hecha en el § 2 de que el estado mecánico de la partícula viene determinado por las coordenadas y por la velocidad.

La ecuación del movimiento es una ecuación vectorial. Por eso se puede escribir en forma de tres ecuaciones que relacionan las proyecciones de la aceleración y de la fuerza sobre los ejes de coordenadas:

$$m\frac{dv_x}{dt}=F_x, \quad m\frac{dv_y}{dt}=F_y, \quad m\frac{dv_z}{dt}=F_z.$$

Volvamos al sistema cerrado de puntos materiales. Como sabemos, la suma de las impulsiones de estos puntos se conserva constante:

$$\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{p}_2+\cdots=\text{const},$$

donde $\boldsymbol{p}_i$ es la impulsión del punto material i. Diferenciemos esta ecuación en función del tiempo:

$$\frac{d\boldsymbol{p}_1}{dt}+\frac{d\boldsymbol{p}_2}{dt}+\cdots=0.$$

Observando que

$$\frac{d\boldsymbol{p}_i}{dt}=\boldsymbol{F}_i,$$

donde $\boldsymbol{F}_i$ es la fuerza que actúa sobre el punto i, obtenemos que

$$\boldsymbol{F}_1+\boldsymbol{F}_2+\cdots=0.$$

De esta manera, la suma de todas las fuerzas de un sistema cerrado es igual a cero.

En particular, si el sistema cerrado posee solamente dos cuerpos, la fuerza con que el primer cuerpo actúa sobre el segundo, debe ser igual en magnitud y de sentido contrario a la fuerza con que el segundo cuerpo actúa sobre el primero. Esta aseveración se denomina *principio de la igualdad de la acción y de la reacción (o tercera ley de Newton)*. Como en el caso considerado solamente hay una dirección elegida, la de la recta que une los cuerpos (puntos materiales), las fuerzas $\boldsymbol{F}_1$ y $\boldsymbol{F}_2$ estarán dirigidas según esta recta (fig. 5; M_1 y M_2 designan los dos puntos materiales).



Fig. 5.

§ 8. Dimensiones de las magnitudes físicas

Todas las magnitudes físicas se miden con determinadas unidades. Medir una magnitud cualquiera es determinar la relación existente entre ella y otra magnitud de la misma especie tomada por unidad.

En principio, para cada magnitud física se puede elegir cualquier unidad. No obstante, se puede utilizar la relación entre distintas magnitudes físicas y usar solamente un número limitado de unidades arbitrarias para ciertas magnitudes, tomadas como básicas, y para las demás magnitudes establecer las unidades relacionadas con *las unidades fundamentales*. Esas unidades se denominan *unidades derivadas*.

En Física, como magnitudes fundamentales se han adoptado la longitud, el tiempo y la masa.

En Física, la unidad de longitud es el centímetro (cm), igual a la centésima parte del metro, el cual, en la actualidad se define como la longitud igual a 1 650 763,73 longitudes de onda de la luz correspondiente a determinada línea (a la anaranjada) del espectro del gas criptón.

Primeramente, el metro se había definido como la diezmillonésima parte del cuadrante del meridiano de París, y a base de las mediciones realizadas en 1792, se construyó e hizo el metro patrón. Como la reproducción del metro patrón basada en su definición «natural» tenía muchos inconvenientes, ulteriormente se estableció definir el metro como la longitud de determinado patrón: el metro patrón de platino iridiado que se conserva en la Oficina Internacional

de Pesas y Medidas de París. Sin embargo, en la actualidad se ha renunciado también a esta definición del metro como «medición entre trazos» y se ha admitido la definición indicada arriba del metro «luminoso». Debido a este patrón de unidad de longitud, se ha vuelto al carácter natural, indestructible, de medición de la longitud y, además, hay la posibilidad de elevar notablemente la exactitud de reproducción del metro patrón.

Para medir pequeñas longitudes se utilizan las siguientes unidades: micra [1], $1\,\mu = 10^{-4}$ cm; milimicra micromilímetro o nanometro, $1\ m\mu = 10^{-7}$ cm; Angstrom (unidad), $1\ \text{Å} = 10^{-8}$ cm; *fermi* (unidad), $1\ \text{fermi} = 10^{-13}$ cm.

En Astronomía, las distancias se miden en *años de luz*, que es la distancia que recorre la luz en un año. El año de luz es igual a $9{,}46 \cdot 10^{17}$ cm. La distancia, igual a 3,25 años de luz, o sea, igual a $3{,}08 \cdot 10^{18}$ cm, se denomina *parsec*. A esta distancia, el diámetro mayor de la órbita de la Tierra subtiende 1″ de arco.

En Física, el tiempo se mide en segundos. El segundo (s) en la actualidad se define como una parte de determinado año trópico, a saber, el de 1900. El año trópico es el intervalo de tiempo entre dos pasos sucesivos del Sol por el equinoccio de primavera. La indicación hecha del año 1900 es debida a que la duración del año trópico no es invariable y disminuye aproximadamente 0,5 s cada siglo.

Al principio, el segundo se definía como determinada parte del día solar (la $\frac{1}{86400}$ parte). Pero la rotación diaria de la Tierra no es uniforme y la duración del día no es invariable. Las oscilaciones relativas de la duración del día son aproximadamente de 10^{-7}. Esta magnitud, con el nivel actual de la técnica, es muy elevada para basar la definición de la unidad de tiempo sobre la rotacion diaria de la Tierra. Las oscilaciones relativas en la duración del año trópico son menores, pero la definición del segundo basada en la traslación de la Tierra alrededor del Sol, tampoco se debe considerar completamente satisfactoria,

---

[1] Muchos autores le dan también el nombre de «micrón» a esta unidad; pero como en la última edición (decimonovena, 1970) del Diccionario de la Real Academia Española se dice que micrón es la «millonésima parte de un milímetro», o sea, =1 milimicra, hemos decidido no utilizar este término para evitar confusiones. (N. del T.)

ya que, al utilizarla, no se puede reproducir con suficiente exactitud el «patrón» de la unidad de tiempo. Esta dificultad desaparece solamente si la definición del segundo se basa en los movimientos periódicos que transcurren en los átomos, y no en el movimiento de la Tierra. Entonces el segundo será una unidad física del tiempo tan natural, como lo es el centímetro «luminoso» en la dimensión longitudinal.

En Física, la masa se mide, como ya se ha indicado antes, en gramos. El gramo es la milésima parte de la masa del kilogramo patrón, que se conserva en la Oficina Internacional de Pesas y Medidas de París. Al principio, la masa del kilogramo se determinó como la de un decímetro cúbico de agua a la temperatura de 4° C, es decir, a la temperatura en que el agua posee la máxima densidad. Sin embargo, mantener esta definición, lo mismo que la definición primitiva del metro, resultó imposible debido al aumento de la exactitud en las mediciones. De conservar las definiciones primitivas, habría que variar continuamente los patrones fundamentales. En la actualidad, se ha establecido que 1 cm^3 de agua destilada a la temperatura de 4° C no pesa 1 g, sino 0,999972 g. No obstante, la definición de kilogramo como masa de cierto kilogramo patrón también adolece de los mismos defectos que la definición del metro como medida «entre trazos». Lo más natural sería definir el gramo basándose en la masa de cualquier núcleo atómico, por ejemplo, en la del protón, y no en el kilogramo patrón de masa.

Aclaremos ahora cómo se deducen las unidades derivadas. Veamos algunos ejemplos.

Como unidad de velocidad se podría haber tomado una velocidad arbitraria (por ejemplo, la velocidad media de la Tierra en su traslación alrededor del Sol o la velocidad de la luz) y a esta velocidad, como unidad, referir todas las demás velocidades; pero se puede utilizar la definición de velocidad como la relación entre el camino recorrido y el tiempo, y como unidad de velocidad adoptar la velocidad en que se recorre un centímetro por segundo.

Para esta unidad se utiliza la notación $1\ \frac{\text{cm}}{\text{s}}$. El símbolo cm/s expresa las *dimensiones* de la velocidad en las unidades fundamentales, centímetro para la longitud y segundo para el tiempo. Las dimensiones de la velocidad se escriben así:

$$[v] = \frac{\text{cm}}{\text{s}}.$$

Lo mismo tenemos con la aceleración. Por unidad de aceleración se podría tomar cualquier aceleración (por ejemplo, la de la caída del cuerpo libre); pero se puede utilizar la definición de la aceleración como la variación de la velocidad por unidad de tiempo y tomar como unidad de aceleración la que, en un segundo, la velocidad varía en 1 $\frac{\text{cm}}{\text{s}}$. Para esta unidad de aceleración se utiliza la notación 1 $\frac{\text{cm}}{\text{s}^2}$. El símbolo $\frac{\text{cm}}{\text{s}^2}$ expresa las dimensiones de la aceleración:

$$[w] = \frac{\text{cm}}{\text{s}^2}.$$

Determinemos ahora las dimensiones de la fuerza y establezcamos la unidad de fuerza. Para ello utilicemos la definición de fuerza como producto de la masa por la aceleración. Utilizando para las dimensiones de cualquier magnitud física F la notación $[F]$, obtenemos la siguiente expresión de las dimensiones de la fuerza:

$$[F] = [m]\ [w] = \frac{\text{g}\cdot\text{cm}}{\text{s}^2}.$$

Como unidad de fuerza podemos tomar 1 $\frac{\text{g}\cdot\text{cm}}{\text{s}^2}$. Esta fuerza se denomina *dina*, y es la fuerza que le comunica a la masa de 1 g la aceleración de 1 $\frac{\text{cm}}{\text{s}^2}$.

Así, utilizando las relaciones entre distintas magnitudes, se pueden elegir las unidades de todas las magnitudes físicas, partiendo de determinado número de magnitudes tomadas como base y para las cuales se eligen arbitrariamente las unidades. El sistema de unidades físicas cuyas unidades fundamentales son el centímetro, para la longitud, el gramo, para la masa, y el segundo, para el tiempo, se denomina *sistema* CGS (o cgs).

Sin embargo no debe creerse que el haber precisamente tres unidades fundamentales arbitrarias en este sistema, significa que tenga un profundo sentido físico. Esto es debido solamente a la comodidad práctica del sistema erigido sobre estas unidades. En principio se puede constituir un sistema de unidades con otra cantidad de unidades elegidas arbitrariamente (esta cuestión se tratará otra vez en el § 22).

Con las dimensiones se puede operar de la misma manera que si fueran simples magnitudes algebraicas, es decir, se pueden hacer las mismas operaciones que

con los números. Las dimensiones de ambos miembros de cualquier igualdad que contenga diferentes magnitudes físicas, deben ser, evidentemente, iguales. Esto hay que tenerlo en cuenta al verificar las fórmulas.
Por consideraciones físicas, frecuentemente se suele saber que una magnitud física cualquiera puede depender sólo de otras magnitudes determinadas. En muchos de estos casos se logra determinar el carácter de las relaciones buscadas basándose solamente en las razones físicas de las dimensiones. Más abajo veremos ejemplos de esta índole.
Además del sistema CGS de unidades, frecuentemente se utilizan otros sistemas en los cuales, para la masa y longitud, se toman unas unidades fundamentales mayores que el g y que el cm. El sistema internacional de unidades SI (o MKS) se basa en las siguientes unidades: el metro para la longitud, el kilogramo para la masa y el segundo para el tiempo. La unidad de fuerza de este sistema se denomina *newton* (N o nt):

$$1\text{N} = 1\ \frac{\text{kg}\cdot\text{m}}{\text{s}^2} = 10^5\ dinas.$$

En los cálculos técnicos generalmente se mide en otras unidades, en kilogramos fuerza (kgf). Esta es la fuerza con que la Tierra atrae a la masa de 1 kg al nivel del mar y a la latitud de 45°. Esta fuerza es

$$1\ \text{kgf} = 9{,}8\cdot 10^5\ dinas = 9{,}8\ \text{N}$$

(más exactamente=980 665 *dinas*).

§ 9. Movimiento en un campo uniforme

Si sobre una partícula, en cada punto del espacio, actúa una fuerza determinada, el conjunto de todas estas fuerzas se denomina *campo de fuerzas*.
En el caso general, las fuerzas del campo pueden variar de un punto a otro del mismo y depender también del tiempo.
Veamos el caso más simple de movimiento de un punto material en un campo uniforme, es decir, cuando las fuerzas del campo tienen en todas partes la misma magnitud, invariables dirección y sentido y no dependen del tiempo. Un campo de éstos es, por ejemplo, el de la atracción de la Tierra en la región que la rodea y de pequeñas dimensiones en comparación con su radio.

De la ecuación del movimiento del punto material tenemos

$$m \frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = \boldsymbol{F}$$

que, siendo F=const, nos da que

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{m}\boldsymbol{F}t + \boldsymbol{v}_0,$$

donde $\boldsymbol{v}_0$ es la velocidad inicial del punto material. Así tenemos que en el campo uniforme, la velocidad es una función lineal del tiempo.

La expresión obtenida para $\boldsymbol{v}$ nos dice que el movimiento del punto material se efectúa en un plano formado por el vector de fuerza $\boldsymbol{F}$ y el vector de la velocidad inicial $\boldsymbol{v}_0$. Tomemos este plano como el plano de coordenadas x, y, y dirijamos el eje y según la fuerza $\boldsymbol{F}$. La ecuación que determina la velocidad $\boldsymbol{v}$ de la partícula, se descompone en dos ecuaciones, respectivamente, para las proyecciones v_x y v_y de la velocidad:

$$v_y = \frac{F}{m} t + v_{y0}, \quad v_x = v_{x0},$$

donde v_{x0} y v_{y0} son los valores iniciales de las proyecciones de la velocidad.

Recordando que las proyecciones de la velocidad son iguales a las derivadas con respecto al tiempo de las correspondientes coordenadas de la partícula, escribiremos la últimas ecuaciones de la siguiente manera:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{F}{m} t + v_{y0}, \quad \frac{dx}{dt} = v_{x0}.$$

De donde

$$y = \frac{F}{2m} t^2 + v_{y0}t + y_0,$$
$$x = v_{x0}t + x_0,$$

donde x_0 e y_0 son los valores iniciales de las coordenadas del punto material. Con estas expresiones se determina la trayectoria del movimiento de la partícula. Estas ecuaciones se simplifican, si se establece empezar a contar el tiempo desde el momento en que la proyección de la velocidad v_y es igual a cero; entonces $v_{y0}=0$. Eligiendo también el origen de coordenadas en el punto donde se halla la partícula en ese momento, tendremos que $x_0=y_0=0$. Por fin, designando por v_0 a la magnitud v_{x0}, que coincide en este momento

con el valor inicial de la velocidad, tenemos que

$$y=\frac{F}{2m}t^2, \quad x=v_0t.$$

Y eliminando a t,

$$y=\frac{F}{2mv_0^2}x^2,$$

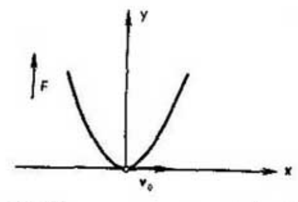


Fig. 6.

es decir, la ecuación de una parábola (fig. 6). Así tenemos que en un campo uniforme, la partícula se desplaza describiendo una parábola.

§ 10. Trabajo y energía potencial

Examinemos el movimiento de un punto material en cierto campo de fuerzas $\boldsymbol{F}$. Si solicitado por la fuerza $\boldsymbol{F}$, el punto material recorre un trayecto $d\boldsymbol{s}$ infinitamente pequeño, la magnitud

$$dA=F\,ds\cos\theta,$$

donde θ es el ángulo entre los vectores $\boldsymbol{F}$ y $d\boldsymbol{s}$, se denomina *trabajo* de la fuerza $\boldsymbol{F}$ en el trayecto $d\boldsymbol{s}$. El producto de las magnitudes absolutas de dos vectores $\boldsymbol{a}$ y $\boldsymbol{b}$ por el coseno del ángulo entre ellos se denomina *producto escalar* de estos vectores y se designa con el símbolo $\boldsymbol{ab}$. Por eso, el trabajo se puede definir como el producto escalar del vector de fuerza por el vector de desplazamiento de la partícula:

$$dA=\boldsymbol{F}\,d\boldsymbol{s}.$$

Esta expresión se puede escribir así:

$$dA=F_s\,ds,$$

donde F_s es la proyección de la fuerza $\boldsymbol{F}$ sobre la dirección de desplazamiento $d\boldsymbol{s}$ de la partícula.

Para determinar el trabajo de las fuerzas de un campo en un recorrido finito de la partícula, hay que dividir este recorrido en espacios infinitamente pequeños

ds y, determinado el trabajo en cada espacio elemental, sumar estos trabajos. Esta suma nos dará el trabajo de las fuerzas del campo en todo el trayecto De la definición de trabajo se deduce, que la fuerza dirigida perpendicularmente al camino recorrido, no produce trabajo. En particular, en el movimiento uniforme de un punto material según una circunferencia, el trabajo de las fuerzas es igual a cero.

El campo estacionario de fuerzas, es decir, el que no depende del tiempo, posee una propiedad excepcional, a saber: si en este campo el punto material se desplaza según una trayectoria cerrada, de modo que en su movimiento el punto regrese a su posición inicial, el trabajo realizado en este caso por las fuerzas del campo será igual a cero.

De esta propiedad se deduce otra aseveración: el trabajo de las fuerzas del campo, al trasladar a la partícula de una posición a otra, no depende del camino recorrido, sino solamente viene determinado por las posiciones de los puntos inicial y final de la traslación. Efectivamente, sean dos puntos *1* y *2*. Unámoslos mediante las curvas *a* y *b* (fig. 7). Supongamos que la partícula se traslada del punto *1* al *2* según la curva *a* y después retorna al punto *1* por la curva *b*. El trabajo total que en este caso efectúan las fuerzas del campo, es igual a cero. Designando por *A* el trabajo, podemos escribir:

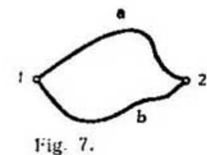
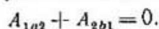


Fig. 7.



$$A_{1a2} + A_{2b1} = 0.$$

Al variar la dirección del traslado, el trabajo, evidentemente, cambiará de signo, por eso, de la ecuación se deduce que

$$A_{1a2} = -A_{2b1} = A_{1b2},$$

es decir, el trabajo no depende de la curva-trayecto que une los puntos inicial *1* y final *2* del recorrido. Como el trabajo de las fuerzas de un campo no depende del camino recorrido, sino que viene determinado por los puntos extremos del trayecto, está claro que será una magnitud de profundo contenido físico. Con su ayuda se puede determinar una importante característica del campo de fuerzas. Para ello tomemos un punto cualquiera del espacio como origen, designémoslo con la letra *O* y veamos el trabajo realizado por las fuerzas del campo al trasladarse la partícula desde este punto a un punto cualquiera *P*. Designemos este trabajo por $-U$. La magnitud *U*, es decir, el trabajo de traslación de la partícula desde el punto *O* hasta

el P, tomado con signo contrario, se denomina *energía potencial* de la partícula en el punto P. Esta energía es función de las coordenadas x, y, z del punto P:

$$U = U(x, y, z).$$

El trabajo de las fuerzas del campo A_{12} al trasladarse la partícula desde un punto cualquiera 1 hasta el punto 2 es

$$A_{12} = U_1 - U_2,$$

donde U_1 y U_2 son los valores de la energía potencial en estos puntos. El trabajo es igual a la diferencia de las energías potenciales de los puntos inicial y final del trayecto.

Sean dos puntos P y P' infinitamente próximos. El trabajo de las fuerzas del campo al trasladar la partícula desde el punto P al P' sera $-dU$. Por otro lado, este trabajo es igual a $\mathbf{F}\,d\mathbf{s}$, donde $d\mathbf{s}$ es el vector trazado desde P hasta P', que, como ya se ha indicado en el § 2, coincide con la diferencia $d\mathbf{r}$ de los radios vectores de los puntos P' y P. Así llegamos a la igualdad

$$\mathbf{F}\,d\mathbf{r} = -dU.$$

Esta relación entre la fuerza y la energía potencial es una de las fundamentales de la Mecánica.

Haciendo $\mathbf{F}\,d\mathbf{r} = \mathbf{F}\;d\mathbf{s} = F_s\,ds$, se puede representar esta relación de la manera siguiente:

$$F_s = -\frac{dU}{ds}.$$

Esto significa que la proyección de una fuerza en determinada dirección se obtiene dividiendo una variación infinitamente pequeña dU de la energía potencial en un segmento infinitamente pequeño a lo largo de esta dirección, por la longitud ds de este segmento. La expresión $\frac{dU}{ds}$ se denomina derivada de U con respecto a la dirección s.

Para aclarar estas relaciones determinemos la energía potencial en un campo uniforme. Tomemos la dirección de la fuerza $\mathbf{F}$ del campo por eje z. Entonces $\mathbf{F}\,d\mathbf{r} = F\,dz$, e igualando esta expresión con la variación de la energía potencial obtenemos que $-dU = F\,dz$, de donde

$$U = -Fz + \text{const}.$$

Vemos que la energía potencial se determina con la

exactitud de la constante arbitraria. Esta circunstancia tiene carácter general y es debida a la elección arbitraria del punto inicial del campo O, origen desde el cual se empieza a contar el trabajo que se realiza con la partícula. Generalmente, la constante arbitraria de la expresión de U se ha establecido elegirla de manera que la energía potencial de la partícula se reduzca a cero cuando la partícula se halla a una distancia infinita de los demás cuerpos.

De las fórmulas que relacionan las proyecciones de la fuerza con la energía potencial, se puede deducir el sentido de la fuerza. Si en cierto sentido la energía potencial aumenta $\left(\frac{dU}{ds}>0\right)$, la proyección de la fuerza en esta dirección y sentido será negativa, o sea, la fuerza estará dirigida en el sentido en que la energía potencial disminuye. La fuerza siempre va dirigida hacia donde disminuye la energía potencial.

Como la derivada es igual a cero en los puntos donde la función alcanza el máximo o el mínimo, la fuerza será igual a cero en los lugares de máximo y mínimo de la energía potencial.

§ 11. Ley de la conservación de la energía

El hecho de que el trabajo realizado por las fuerzas de un campo estacionario, al trasladar una partícula de un punto a otro, no dependa del camino recorrido, conduce a una relación muy importante, a la ley (principio) de la conservación de la energía.

Para obtener la expresión de esta ley recordemos que la fuerza $\boldsymbol{F}$ que actúa sobre la partícula es

$$\boldsymbol{F}=m\frac{d\boldsymbol{v}}{dt}.$$

Como la proyección de la aceleración sobre la dirección del movimiento es igual a $\frac{dv}{dt}$, la proyección de la fuerza en esta dirección será

$$F_s=m\frac{dv}{dt}.$$

Determinemos ahora el trabajo de esta fuerza en un trayecto infinitamente pequeño $ds=vdt$:

$$dA=F_s ds=mv\,dv,$$

o

$$dA=d\left(\frac{mv^2}{2}\right).$$

De esta manera, el trabajo realizado por la fuerza es igual al incremento de la magnitud $\frac{mv^2}{2}$. Esta magnitud se denomina *energía cinética* de la partícula. Por otro lado, el trabajo es igual a la disminución de la energía potencial, $dA=-dU$. Por eso podemos escribir la siguiente igualdad:

$$-dU = d\left(\frac{1}{2}mv^2\right),$$

es decir,

$$d\left(U+\frac{1}{2}mv^2\right)=0.$$

Designando con la letra E la suma de esta expresión e integrando, tenemos

$$E=\frac{mv^2}{2}+U=\text{const}.$$

Por consiguiente, la suma de las energías de la partícula (cinética, que depende sólo de la velocidad, y potencial, que sólo depende de las coordenadas), no varía con el desplazamiento de la partícula. Esta suma se denomina energía total o simplemente *energía* de la partícula, y la expresión obtenida se denomina *ley de la conservación de la energía.*

El campo de fuerzas por donde se desplaza la partícula, lo crean otros cuerpos. Para que el campo sea estacionario, estos cuerpos deben permanecer inmóviles. Así obtenemos la ley de la conservación de la energía en el caso más sencillo, cuando la partícula se mueve y los demás cuerpos con que ella interacciona, permanecen inmóviles. Pero la ley de la conservación de la energía se puede formular para el caso general, cuando hay varias partículas en movimiento. Si estas partículas forman un sistema cerrado, para ellas también será válida la ley de conservación de la energía, según la cual, la suma de las energías cinéticas de todos los puntos materiales aislados y la energía potencial de interacción no varía con el tiempo, es decir,

$$E=\frac{m_1v_1^2}{2}+\frac{m_2v_2^2}{2}+\ldots+U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2 \ \ldots),$$

donde m_i es la masa de la partícula i; v_i, su velocidad, y U, la energía potencial de interacción de las partículas, que depende de sus radios vectores $\boldsymbol{r}_i$.

La función U está relacionada con las fuerzas que actúan sobre cada partícula, de la misma manera que

ocurre con una partícula en un campo exterior. Precisamente, para determinar la fuerza $\boldsymbol{F}_i$ que actúa sobre la partícula i, hay que examinar la variación de la energía potencial U en un desplazamiento $d\boldsymbol{r}_i$ infinitamente pequeño de esta partícula, permaneciendo inmóviles las demás partículas. El trabajo $\boldsymbol{F}_i d\boldsymbol{r}_i$ realizado en este desplazamiento de la partícula es igual a la correspondiente disminución de la energía potencial.

La ley de la conservación de la energía es válida para cualquier sistema cerrado y, junto con la ley de la conservación de la impulsión, es una de las leyes fundamentales de la Mecánica. Debido a su carácter general, se puede aplicar a todos los fenómenos.

La energía cinética es una magnitud positiva, mientras que la potencial de interacción de las partículas puede ser positiva o negativa. Si la energía potencial de dos partículas se define de manera que sea igual a cero cuando las partículas se hallan a una gran distancia entre sí, el signo de esta energía dependerá del carácter de la interacción de las partículas: de atracción o de repulsión. Como las fuerzas que actúan sobre la partícula siempre van dirigidas hacia el lado de disminución de la energía potencial, el acercamiento de las partículas que se atraen, acarreará una disminución de la energía potencial, la cual, por consiguiente, será una magnitud negativa. Y, por el contrario, la energía potencial de las partículas que se repelen, será positiva.

La energía (y el trabajo) tiene las dimensiones

$$[E]=[m]\,[v]^2=\frac{\text{g}\cdot\text{cm}^2}{\text{s}^2}.$$

Por eso, la unidad de energía en el sistema CGS es $1\frac{\text{g}\cdot\text{cm}^2}{\text{s}^2}$. Esta unidad se denomina *ergio*. El ergio representa el trabajo realizado por la fuerza de 1 dina en el trayecto de 1 cm.

En el sistema SI se utiliza una unidad mayor de energía, denominada *julio* (J). El julio es el trabajo de 1 N en el trayecto de 1 m:

$$1\,\text{J}=1\,\text{N}\cdot\text{m}=10^7\,\text{ergios}.$$

Si como unidad de fuerza se utiliza el kilogramo, la correspondiente unidad de energía será el kilográmetro (kgf·m): trabajo realizado por 1 kgf en el trayecto de 1 *m*, y se relaciona con el julio mediante la igualdad 1 kgf·m=9,8 J.

Las fuentes de energía se caracterizan por el trabajo realizado por unidad de tiempo. Este trabajo por unidad de tiempo se denomina *potencia*. Como unidad de potencia se utiliza el *vatio* (W):

$$1\,\mathrm{W} = 1\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{s}}.$$

El trabajo realizado en una hora por un manantial de energía de 1 W de potencia se denomina *vatio-hora* (W·h). Es fácil ver que

$$1\,\mathrm{W\cdot h} = 3{,}6\cdot 10^3\,\mathrm{J}.$$

§ 12. Energía interna

Como se ha explicado en el § 5, para el movimiento de un sistema complejo se puede introducir el concepto de velocidad de desplazamiento del sistema considerado como un todo, comprendiendo por esta velocidad la de desplazamiento del centro de masas del sistema. Esto significa que el movimiento del sistema se puede considerar como compuesto de dos movimientos: el movimiento del sistema considerado como un todo, y el movimiento «interno» de las partículas componentes del sistema con respecto al centro de masas. En correspondencia con ello, la energía E del sistema se puede representar como la suma de la energía cinética del sistema como un todo, que es igual a $\frac{MV^2}{2}$ (siendo M la masa del sistema y V, la velocidad del centro de masas), y de la *energía interna* E_{int}, que comprende la energía cinética del movimiento interno de las partículas y la energía potencial de su interacción:

$$E = \frac{MV^2}{2} + E_{int}.$$

Aunque esta fórmula es evidente por sí misma, expondremos su deducción directa.

La velocidad de una partícula (i) cualquiera con respecto al sistema inmóvil de referencia se puede escribir como la suma $\boldsymbol{v}_i + \boldsymbol{V}$, donde $\boldsymbol{V}$ es la velocidad del centro de masas del sistema, y $\boldsymbol{v}_i$, la velocidad de la partícula respecto al centro de masas. La energía cinética de la partícula es

$$\frac{m_i}{2}(\boldsymbol{v}_i + \boldsymbol{V})^2 = \frac{m_i V^2}{2} + \frac{m_i v_i^2}{2} + m_i(\boldsymbol{V}\boldsymbol{v}_i).$$

Sumando según todas las partículas, los primeros

términos de la derecha de estas expresiones nos dan $\frac{MV^2}{2}$, donde $M=m_1+m_2+\dots$ La suma de los segundos términos nos da la energía cinética total del movimiento interno del sistema. En lo que se refiere a los terceros términos, la suma es igual a cero. Efectivamente, tenemos que

$$m_1(\boldsymbol{V}\boldsymbol{v}_1)+m_2(\boldsymbol{V}\boldsymbol{v}_2)+\cdots=\boldsymbol{V}(m_1\boldsymbol{v}_1+m_2\boldsymbol{v}_2+\cdots);$$

pero la expresión encerrada en el paréntesis es la impulsión total del movimiento de las partículas con respecto al centro de masas del sistema, que, por definición, es igual a cero. Por último, sumando la energía cinética y la potencial de interacción de las partículas, hallamos la fórmula buscada.

Utilizando la ley de la conservación de la energía se pueden determinar las condiciones de estabilidad del cuerpo compuesto, es decir, las condiciones en que, una vez cumplidas, el cuerpo compuesto puede descomponerse espontáneamente en sus partes. Veamos, por ejemplo, la descomposición de un cuerpo compuesto en dos partes. Designemos las masas de estas partes por m_1 y m_2. Sean $\boldsymbol{v}_1$ y $\boldsymbol{v}_2$ las velocidades de estas dos partes con respecto al centro de masas del cuerpo compuesto primitivo. Entonces, la ley de la conservación de la energía en este sistema de referencia será

$$E_{int}=\frac{m_1v_1^2}{2}+E_{1\,int}+\frac{m_2v_2^2}{2}+E_{2\,int},$$

donde E_{int} es la energía interna del cuerpo primitivo, y E_{1int} y E_{2int}, las energías internas de ambas partes del cuerpo. Como la energía cinética siempre es positiva, de la igualdad anterior se deduce que

$$E_{int}>E_{1\,int}+E_{2\,int}.$$

Esta es la condición de la descomposición del cuerpo en dos partes. Si, por el contrario, la energía interna del cuerpo es menor que la suma de las energías internas de las partes componentes, el cuerpo será estable.

§ 13. Límites del movimiento

Si el movimiento de un punto material está limitado de manera que pueda desplazarse solamente según una curva determinada, se dice que el movimiento posee *un grado de libertad*, o que el movimiento es *unidimensional*. Para establecer la posición de una

partícula, en este caso, es suficiente una sola coordenada, y como tal se puede elegir, por ejemplo, la distancia según la curva, a partir de determinado punto elegido como origen de espacios. Sea x esta coordenada. La energía potencial de la partícula de movimiento unidimensional será función de una sola coordenada: $U = U(x)$.

Según la ley de conservación de la energía tenemos que

$$E = \frac{mv^2}{2} + U(x) = \text{const},$$

pero como la energía cinética no puede adquirir valores negativos, se deberá cumplir la desigualdad

$$U \leqslant E.$$

Esta desigualdad indica que la partícula, en su movimiento, puede hallarse solamente en los sitios donde la energía potencial no es superior a la total. Si se igualan estas energías, se obtiene la ecuación

$$U(x) = E$$

para determinar las posiciones límites del punto material.

Veamos unos cuantos ejemplos característicos. Empecemos con la energía potencial cuya función con respecto a la coordenada x, viene representada en la

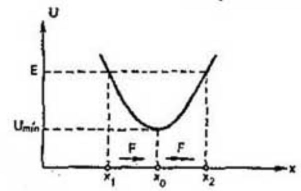


Fig. 8.

fig. 8. Para hallar los límites del movimiento de la partícula en este campo de fuerzas, en función de la energía total E de la partícula, tracemos paralelamente al eje x la recta $U = E$. Esta recta cortará a la curva de la energía potencial $U = U(x)$ en dos puntos, cuyas abscisas serán x_1 y x_2. Para que pueda realizarse el movimiento es necesario que la energía potencial no sea mayor que la total. Esto significa que el movimiento de la partícula de energía E solamente se puede efectuar entre los puntos x_1 y x_2, mientras que en la región de la derecha de x_2 y de la izquierda de x_1 la partícula de energía E no puede hallarse.

El movimiento con que la partícula permanece en la región finita del espacio, se denomina *finito*; si la partícula puede alejarse cuanto se quiera, se dice que el movimiento es *infinito*.

La región de los movimientos finitos dependerá evidentemente de la energía. En el ejemplo considerado, ésta disminuirá con la disminución de la energía tendiendo hacia un punto, el x_0, cuando $E=U_{mín}$.

En los puntos x_1 y x_2, la energía potencial es igual a la total; por eso, en estos puntos, la energía cinética y, con ella, la velocidad de la partícula son iguales a cero. En el punto x_0, la energía potencial es mínima, mientras que la cinética y la velocidad poseen el valor máximo. Como la fuerza F se relaciona con la energía potencial mediante la igualdad $F=-\frac{dU}{\partial x}$, entre los puntos x_0 y x_2 será negativa, y entre los puntos x_0 y x_1, positiva. Esto quiere decir que entre los puntos x_0 y x_2 la fuerza estará dirigida hacia el lado en que x disminuye, es decir, hacia la izquierda, mientras que entre los puntos x_0 y x_1, estará dirigida hacia la derecha.

Por eso, si la partícula empieza a moverse desde el punto x_1, donde la velocidad es igual a cero, bajo la acción de la fuerza dirigida hacia la derecha, se acelerará gradualmente y alcanzará la velocidad máxima en el punto x_0. Desplazándose después por la región desde x_0 hasta x_2, bajo la acción de la fuerza, dirigida ahora hacia la izquierda, la partícula frenará su movimiento hasta alcanzar la velocidad cero en el punto x_2, después de lo cual empezará el movimiento en sentido contrario, desde el punto x_2 hacia el x_0. Esto se repetirá continuamente. En otras palabras, la partícula realizará un movimiento periódico de período igual al doble tiempo invertido por la partícula en desplazarse desde el punto x_1 hasta el x_2.

En el punto x_0, la energía potencial alcanzará el valor mínimo y la derivada de U con respecto a x será igual a cero; por eso, en este punto la fuerza será igual a cero y, por consiguiente, el punto x_0 es el de estado de equilibrio de la partícula. Esta posición, evidentemente, es la de *equilibrio estable*, ya que al desviar la partícula de la posición de equilibrio, en el ejemplo considerado, surge una fuerza que tiende a volver la partícula a la posición de equilibrio. Esta propiedad la poseen solamente los puntos de mínima energía potencial, y no los de máxima, aunque en

estos últimos la fuerza también es igual a cero. Si desviamos la partícula hacia uno u otro lado a partir del punto de máxima energía potencial, la fuerza que surge en ambos casos, alejará a la partícula de este punto. Por eso, el sitio donde la energía potencial alcanza el máximo, será la posición de *equilibrio inestable*.

Veamos ahora el movimiento de una partícula en un campo más complejo, cuya curva de energía potencial viene representada en la fig. 9. Esta curva tiene mínimo y máximo. Si la partícula posee la energía E, el movimiento de la misma en este campo será posible en dos regiones: en la I, entre los puntos x_1 y x_2, y

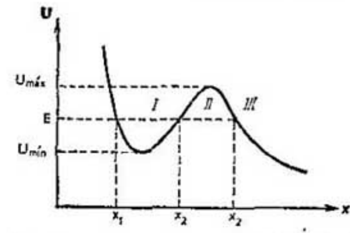


Fig. 9.

en la III, a la derecha del punto x_3, (en estos puntos la energía potencial coincide con la total). El movimiento en la primera región se efectuará de la misma manera que en el ejemplo arriba indicado, y será de carácter oscilatorio. Sin embargo, el movimiento en la región III será infinito, ya que la partícula se puede alejar lo que se quiera hacia la derecha del punto x_3. Si, en este caso, la partícula empieza su movimiento desde el punto x_3, donde la velocidad es igual a cero, solicitada por la fuerza, que aquí va dirigida hacia la derecha, se acelerará uniformemente. En el infinito, la energía potencial será igual a cero y la velocidad de la partícula adquirirá el valor de $v_\infty = \sqrt{2mE}$. Si, por el contrario, la partícula se desplaza desde el infinito hacia el punto x_3, su velocidad disminuirá uniformemente y en el punto x_3 se reducirá a cero. En este punto, la partícula deberá volver atrás y alejarse otra vez hacia el infinito. La partícula no puede penetrar en la región I por impedirlo la región II situada entre los puntos x_2 y x_3. Esta región tampoco da posibilidad a la partícula que oscila entre los puntos x_1 y x_2, de penetrar en la región III, donde también puede haber movimiento con la energía E. Esta región prohibida se denomina *barrera*

de potencial, y la región *I*, *pozo de potencial*. Con el aumento de la energía de la partícula en el caso considerado, la anchura de la barrera disminuye y, por último, cuando $E \geqslant U_{máx}$, la barrera desaparece. En este caso desaparece también la región del movimiento oscilatorio y el movimiento de la partícula se hace infinito.

Así vemos que el movimiento de una partícula en un mismo campo de fuerzas puede ser tanto finito como infinito, en función de la energía de la partícula.

Esta circunstancia puede ilustrarse también en el ejemplo del movimiento en un campo cuya curva de

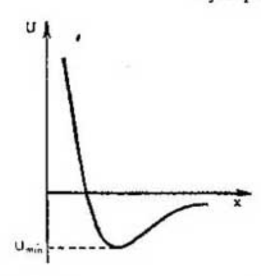


Fig. 10.

energía potencial viene representada en la fig. 10. En este caso, a las energías positivas les corresponde un movimiento infinito, y a las negativas ($U_{mín} < E < 0$), un movimiento finito.

En general, si la energía potencial se reduce a cero en el infinito, el movimiento con energía negativa será siempre finito, ya que en el infinito, la energía potencial cero supera a la energía total; por eso la partícula no puede alejarse alinfinito.

§ 14. Choques de cuerpos elásticos

Las leyes de conservación de la energía y de la impulsión pueden utilizarse para establecer las relaciones entre distintas magnitudes en las colisiones de los cuerpos.

En Física, por *choques* se entienden los procesos de interacción entre los cuerpos en el sentido lato de la palabra, y no en el literal de contacto de los cuerpos. Los cuerpos que chocan entre sí a una distancia infinita son libres. Al pasar los cuerpos uno cerca del otro interaccionan entre sí y, como resultado de ello,

pueden originarse los procesos más diferentes: los cuerpos pueden unirse, pueden surgir nuevos cuerpos y, por último, puede ocurrir un *choque elástico* en el cual los cuerpos, después de cierto acercamiento, se alejan de nuevo sin variar el estado interno de los mismos. El choque acompañado de variación del estado interno de los cuerpos, se denomina *inelástico*.
En las condiciones habituales, los choques de los cuerpos corrientes casi siempre son inelásticos en mayor o menor grado, aunque sólo sea porque van acompañados de cierto calentamiento, es decir, de transformación de parte de su energía cinética en calor. No obstante, en Física, el concepto de choque elástico desempeña un papel muy importante, ya que con esta clase de colisiones se tropieza frecuentemente en los experimentos físicos en el campo de los fenómenos atómicos. Incluso las colisiones habituales frecuentemente se pueden considerar elásticas con un grado bastante elevado de exactitud.
Veamos el choque elástico de dos partículas de masas m_1 y m_2. Designemos las velocidades de las partículas de antes y después del choque, respectivamente, por $\mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}_2$ y $\mathbf{v}'_1$, $\mathbf{v}'_2$. Consideremos que una de las partículas, sea m_2, antes del choque estaba en reposo, es decir, $\mathbf{v}_2=0$.
Como en el choque elástico las energías internas de las partículas no varían, podemos prescindir de ellas al aplicar la ley de conservación de la energía, es decir, considerarlas iguales a cero. Como antes y después del choque se supone que las partículas no interaccionan, o sea, que son libres, la ley de conservación de la energía se reducirá a la conservación de la energía cinética:

$$m_1v_1^2 = m_1v'^2_1 + m_2v'^2_2$$

(el factor común 1/2 lo hemos omitido).
Sin embargo, la ley de conservación de la impulsión se expresa mediante la igualdad vectorial

$$m_1\mathbf{v}_1 = m_1\mathbf{v}'_1 + m_2\mathbf{v}'_2.$$

Es muy secillo el caso en que la masa de la partícula, que al principio se halla en reposo, es considerablemente superior a la de la partícula que la embiste, es decir, cuando $m_2 \gg m_1$. De la fórmula

$$\mathbf{v}'_2 = \frac{m_1}{m_2}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}'_1)$$

se desprende que cuando $m_2 \gg m_1$, la velocidad $\mathbf{v}'_2$

será muy pequeña. Análoga deducción se puede sacar también de la energía de esta partícula que al principio estaba en reposo, ya que el producto $m_2 v_2'^2$ será inversamente proporcional a la masa m_2. De esto se puede deducir que la energía de la primera partícula (de la que embiste) no varía de resultas del choque, es decir, no varía el valor absoluto de la velocidad de esta partícula. De esta manera, al chocar una partícula ligera con una pesada, puede variar solamente la dirección de la velocidad de la partícula ligera, mientras que la magnitud de la velocidad permanece invariable.

Si las masas de las partículas que chocan son iguales las leyes de conservación adquieren la forma

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_1' + \mathbf{v}_2',$$
$$v_1^2 = v_1'^2 + v_2'^2.$$

La primera igualdad indica que los vectores $\mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}_1'$ y $\mathbf{v}_2'$ forman un triángulo, y de la segunda se desprende que este triángulo es rectángulo y la hipotenusa es $\mathbf{v}_1$. Así, al chocar partículas de masas iguales, se separarán en ángulo recto (fig. 11).

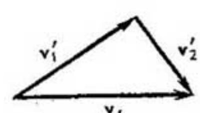


Fig. 11.

Veamos ahora el choque «central» de dos partículas. Como resultado del mismo, ambas partículas se desplazarán a lo largo de una misma recta, que coincidirá con la dirección de la partícula que embiste. En este caso, en la ley de conservación de la impulsión podemos sustituir los vectores de las velocidades por sus magnitudes, es decir, escribirla así:

$$m_2 v_2' = m_1 (v_1 - v_1').$$

Añadiéndole la ley de conservación de la energía, según la cual

$$m_2 v_2'^2 = m_1 (v_1^2 - v_1'^2),$$

se puede expresar v_1' y v_2' en función de v_1. Dividiendo la segunda igualdad por la primera obtenemos $v_2' = v_1 + v_1'$, y, por consiguiente,

$$v_1' = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} v_1, \quad v_2' = \frac{2m_1}{m_1 + m_2} v_1.$$

La partícula que embiste (la primera) continuará desplazándose en el mismo sentido o en sentido contrario, según que su masa m_1 sea mayor o menor que la de la partícula en reposo inicial m_2. Si las masas m_1 y m_2 son iguales, $v_1' = 0$, y $v_2' = v_1$, es decir, como

si ambas partículas intercambiasen las velocidades. Si $m_2 \gg m_1$, $v_1' = -v_1$ y $v_2' = 0$.

En el caso general, el choque conviene examinarlo en el sistema del centro de masas de las partículas que chocan. En este sistema, la impulsión total de las partículas, tanto antes como después del choque, es igual a cero. Por eso, si designamos las impulsiones de la primera partícula de antes y después del choque por $\boldsymbol{p}$ y $\boldsymbol{p}'$, las de la segunda partícula de antes y después del choque serán $-\boldsymbol{p}$ y $-\boldsymbol{p}'$.

Igualando las sumas de las energías cinéticas de las partículas de antes y después del choque, hallamos que debe realizarse la igualdad $p^2 = p'^2$, es decir, la magnitud de las impulsiones de las partículas permanece invariable. De esta manera, lo único que se produce en el choque es un giro de las impulsiones

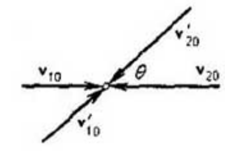


Fig. 12.

de las partículas, variación de sus sentidos sin variar las magnitudes. Junto con las impulsiones varían de la misma manera las velocidades de las partículas: giran sin variar de magnitud y permanecen en sentido opuesto, como se indica en la fig. 12 (el subíndice «cero» de las velocidades es para indicar que se refieren al sistema del centro de masas).

En lo que se refiere al ángulo de giro de la velocidad, éste no se determina solamente mediante las leyes de conservación de la impulsión y de la energía, sino que depende también del carácter concreto de la interacción de las partículas y de la disposición mutua al chocar.

Para aclarar el carácter de la variación de las velocidades en el sistema inicial de referencia o, como se dice, sistema de *laboratorio* o sistema en reposo (en el cual una de las partículas antes del choque estaba en reposo), se aplica el siguiente procedimiento gráfico. Tracemos el vector $\overrightarrow{OI}$, igual a la velocidad $\boldsymbol{v}_{10}$ de la primera partícula en el sistema del centro de masas (fig. 13). Esta velocidad se relaciona con la $\boldsymbol{v}_1$ de la misma partícula en el sistema de referencia de laboratorio (que es al mismo tiempo la velocidad relativa de ambas partículas) mediante la igualdad

$\boldsymbol{v}_{10}=\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{V}$, donde

$$\boldsymbol{V}=\frac{m_1\boldsymbol{v}_1+m_2\boldsymbol{v}_2}{m_1+m_2}=\frac{m_1}{m_1+m_2}\boldsymbol{v}_1$$

es la velocidad del centro de masas. Restando obtenemos la fórmula

$$\boldsymbol{v}_{10}=\frac{m_2}{m_1+m_2}\boldsymbol{v}_1 .$$

La velocidad de la primera partícula después del choque $\boldsymbol{v}'_{10}$ se obtiene girando la velocidad $\boldsymbol{v}_{10}$ en cierto ángulo θ, es decir, puede representarse por cualquier radio $\vec{O1'}$ de la circunferencia de la fig. 13 Para pasar al sistema de referencia de laboratorio hay que añadir a todas las velocidades la velocidad $\boldsymbol{V}$ del centro de masas. En la fig. 13 viene representada por el vector $\vec{AO}$. El vector $A1$ coincide entonces con la velocidad $\boldsymbol{v}_1$ de la partícula que embiste antes del choque, y el vector $\vec{A1'}$ nos da la velocidad buscada de la misma partícula después del choque. Una construcción análoga se puede hacer para la velocidad de la segunda partícula.

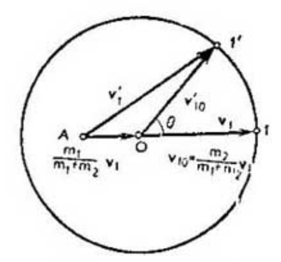


Fig. 13.

En la fig. 13 se supone que $m_1<m_2$, así que el punto A está en el interior de la circunferencia. En este caso, el vector $\vec{A1'}$, es decir, la velocidad $\boldsymbol{v}'_1$, puede tener una dirección cualquiera.

Si $m_1>m_2$, el punto A estará fuera de la circunferencia (fig. 14). En este caso, el ángulo φ entre las velocidades de la partícula antes y después del choque (en el sistema de laboratorio) no puede superar cierto valor máximo, correspondiente al caso en que la recta $A1'$ es tangente a la circunferencia. Además, el lado $A1'$ del triángulo $A1'O$ será perpendicular al

lado OI', de manera que

$$\operatorname{sen}\varphi_{\text{máx}} = \frac{OI'}{AO} = \frac{m_2}{m_1}.$$

Observamos también que la velocidad de la partícula después del choque, no puede ser menor que cierto valor mínimo, que se alcanza cuando el punto

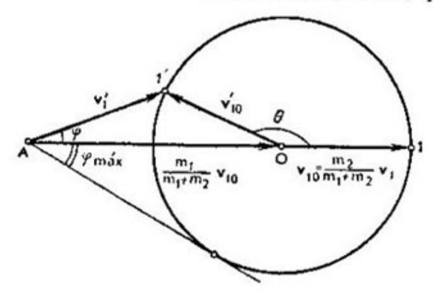


Fig. 14.

I' de la fig. 13 (o de la 14) está diametralmente opuesto al punto I. Este caso corresponde al choque directo de las partículas y el valor mínimo de la velocidad es

$$v'_{1\,\text{mín}} = \frac{|m_1 - m_2|}{m_1 + m_2} v_1.$$

§ 15. Momento de la impulsión

Además de la energía y de la impulsión, para cualquier sistema cerrado se conserva otra magnitud vectorial denominada *momento de la impulsión* (*cantidad de movimiento angular*, *momento angular*, *momento cinético o momento dinámico*). Esta magnitud es la suma de los momentos de los distintos puntos materiales, que se determinan de la siguiente manera.

Supongamos que el punto material tiene una impulsión $\boldsymbol{p}$ y su posición con respecto a un origen de espacios cualquiera O viene determinada por el radio vector $\boldsymbol{r}$. Entonces, el momento $\boldsymbol{L}$ de este punto material será un vector de magnitud

$$L = rp \operatorname{sen}\theta$$

(donde θ es el ángulo entre $\boldsymbol{p}$ y $\boldsymbol{r}$) y de dirección perpendicular al plano que pasa por las direcciones de $\boldsymbol{p}$ y $\boldsymbol{r}$. Esta última condición no determina por

completo el sentido de $\boldsymbol{L}$, ya que puede ser «hacia arriba» o «hacia abajo». Se ha establecido determinar el sentido de la siguiente manera: si nos representamos un tornillo que gire en el sentido de $\boldsymbol{r}$ hacia $\boldsymbol{p}$, este tornillo se desplazará según el sentido de $\boldsymbol{L}$ (fig. 15). La magnitud L se puede representar de otra manera más clara, si se observa que el producto r sen θ es la longitud h_p de la perpendicular trazada desde el punto O sobre la dirección de la impulsión de la partícula

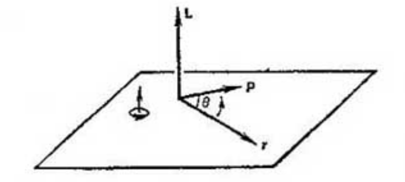


Fig. 15.

Fig. 16.

(fig. 16). Frecuentemente esta distancia se denomina *brazo* de la impulsión respecto del punto O. El momento de la partícula es igual al producto del brazo por la magnitud de la impulsión

$$L = ph_p.$$

La definición dada del vector $\boldsymbol{L}$ coincide exactamente con el conocido concepto del álgebra vectorial de *producto vectorial*: el vector $\boldsymbol{L}$ determinado de los vectores $\boldsymbol{r}$ y $\boldsymbol{p}$ según las reglas indicadas, es el producto vectorial de $\boldsymbol{r}$ y $\boldsymbol{p}$, y se escribe de la siguiente manera:

$$\boldsymbol{L} = [\boldsymbol{rp}]$$

o, como $\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$,

$$\boldsymbol{L} = m[\boldsymbol{rv}].$$

Con esta fórmula se determina el momento de una partícula. El momento del sistema de partículas es la suma

$$\boldsymbol{L} = [\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{p}_1] + [\boldsymbol{r}_2\boldsymbol{p}_2] + \cdots$$

de los momentos de las distintas partículas. Para cualquier sistema cerrado, esta suma permanece constante con el tiempo. Esto es *el principio de conservación del momento* (de la impulsión).

Observemos que en la definición de momento de la impulsión figura el origen de espacios O elegido arbi-

trariamente y desde el cual se cuentan los radios vectores de las partículas. Aunque la magnitud y dirección del vector $\boldsymbol{L}$ dependan de la elección de este punto, es fácil ver que esta indeterminación no tiene importancia en la definición del principio de conservación del momento. Efectivamente, si desplazamos el punto O a una distancia $\boldsymbol{a}$ dada (en magnitud y dirección), en esta misma magnitud variarán los radios vectores de las partículas; por lo tanto, al momento de la impulsión se le aumentará la magnitud

$$[\boldsymbol{a}\boldsymbol{p}_1]+[\boldsymbol{a}\boldsymbol{p}_2]+\cdots=[\boldsymbol{a}(\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{p}_2+\cdots)]=[\boldsymbol{a}\boldsymbol{p}],$$

donde $\boldsymbol{P}$ es la impulsión total del sistema. Pero, en el sistema cerrado, $\boldsymbol{P}$ es una magnitud constante. Por consiguiente vemos que la variación del origen de coordenadas no se refleja en la magnitud del momento total de la impulsión del sistema cerrado. Como regla se ha establecido determinar el momento de la impulsión del sistema de partícuals eligiendo como origen de espacios de los radios vectores el centro de masas del sistema. Así lo consideraremos en adelante. Determinemos la derivada con respecto al tiempo del momento de la impulsión de la partícula. Según la regla de diferenciación de un producto tenemos que

$$\frac{d\boldsymbol{L}}{dt}=\frac{d}{dt}[\boldsymbol{r}\boldsymbol{p}]=\left[\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}\boldsymbol{p}\right]+\left[\boldsymbol{r}\frac{d\boldsymbol{p}}{dt}\right].$$

Como $\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}$ es la velocidad $\boldsymbol{v}$ de la partícula, y $\boldsymbol{p}=m\boldsymbol{v}$, el primer término será $m\,[\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}]$ y es igual a cero, ya que el producto vectorial de cualquier vector por sí mismo es igual a cero. En el segundo término, la derivada $\frac{d\boldsymbol{p}}{dt}$ es, como sabemos, la fuerza $\boldsymbol{F}$ que actúa sobre la partícula; por lo tanto

$$\frac{d\boldsymbol{L}}{dt}=\left[\boldsymbol{r}\boldsymbol{F}\right].$$

El producto vectorial $[\boldsymbol{r}\boldsymbol{F}]$ se denomina *momento de una fuerza* (con respecto al punto considerado O). Lo designaremos mediante la letra $\boldsymbol{K}$:

$$\boldsymbol{K}=[\boldsymbol{r}\boldsymbol{F}].$$

Análogamente a lo dicho arriba sobre el momento de la impulsión, se puede decir que la magnitud del momento de una fuerza es igual al producto de la magnitud de la fuerza F por su «brazo» h_F, es decir, por la

longitud de la perpendicular bajada desde el punto O sobre la dirección en que actúa la fuerza,

$$K = Fh_p.$$

Así tenemos que la velocidad de variación del momento de la impulsión del punto material es igual al momento de la fuerza que actúa sobre el punto material:

$$\frac{dL}{dt} = \boldsymbol{K}.$$

El momento total de la impulsión de un sistema cerrado se conserva, lo cual significa que la derivada con respecto al tiempo de la suma de los momentos que entran en el sistema de partículas, es igual a cero:

$$\frac{d}{dt}(\boldsymbol{L}_1 + \boldsymbol{L}_2 + \cdots) = \frac{d\boldsymbol{L}_1}{dt} + \frac{d\boldsymbol{L}_2}{dt} + \cdots = 0.$$

De donde

$$\boldsymbol{K}_1 + \boldsymbol{K}_2 + \cdots = 0.$$

Vemos que en el sistema cerrado, no sólo la suma de las fuerzas que actúan sobre las partículas (V. el § 7), sino incluso la de los momentos de las fuerzas es igual a cero. La primera de estas aseveraciones es equivalente al principio de conservación de la impulsión, y la segunda, al de conservación del momento de la impulsión.

Hay una estrecha relación entre estas propiedades del sistema cerrado y las propiedades fundamentales del propio espacio.

El espacio es *homogéneo*. Por lo tanto, las propiedades del sistema cerrado no dependen de su posición en el espacio. Supongamos que un sistema de partículas sufre un desplazamiento infinitamente pequeño en el espacio y todas las partículas del sistema se desplazan en el mismo a igual distancia y en la misma dirección. Designemos por $d\boldsymbol{R}$ al vector de este desplazamiento. Sobre la partícula i se efectuará un trabajo igual a $\boldsymbol{F}_i d\boldsymbol{R}$. La suma de todos estos trabajos deberá ser igual a la variación de la energía potencial del sistema; pero la independencia de las propiedades del sistema respecto de la posición que ocupe en el espacio significa que esta variación es igual a cero. Por consiguiente deberá verificarse que

$$\boldsymbol{F}_1 d\boldsymbol{R} + \boldsymbol{F}_2 d\boldsymbol{R} + \cdots = (\boldsymbol{F}_1 + \boldsymbol{F}_2 + \cdots)\, d\boldsymbol{R} = 0.$$

Como esta igualdad debe cumplirse para cualquier dirección del vector $d\boldsymbol{R}$, se deduce que la suma de las fuerzas $\boldsymbol{F}_1 + \boldsymbol{F}_2 + \ldots$ debe ser igual a cero.

Así vemos que el origen del principio de conservación de la impulsión está relacionado con la propiedad de homogeneidad del espacio.

Análoga relación hay entre el principio de conservación del momento de la impulsión y otra propiedad fundamental del espacio, la de su *isotropía*, es decir, la equivalencia de todas las direcciones en el mismo. Debido a esta isotropía, las propiedades de un sistema cerrado no varían al hacer girar el sistema como un todo, y, por consiguiente, el trabajo realizado en tal giro deberá ser igual a cero. Se puede demostrar que de esta condición se deduce la igualdad a cero de la suma de los momentos de las fuerzas de un sistema cerrado (en el § 28 volveremos a tratar esta cuestión).

§ 16. Movimiento en un campo central

El principio de conservación del momento de la impulsión se cumple para un sistema cerrado, pero no para las distintas partículas que lo componen. No obstante puede occurrir que se cumpla para una partícula que se desplace por un campo de fuerzas. Para ello es necesario que el campo sea central. Se denomina *compo central* el campo en que la energía potencial de la partícula es una función sólo de la distancia r a determinado punto, centro del campo: $U=U(r)$. En este campo, la fuerza que actúa sobre la partícula también depende sólo de la distancia r y, en cada punto del espacio, está dirigida a lo largo del radio trazado desde el centro del campo hasta este punto.

Aunque la partícula que se desplaza por un campo de estos no representa un sistema cerrado, para ella se cumple el principio de conservación del momento de la impulsión, si se determina el momento con respecto al centro del campo. Efectivamente, como la dirección de la fuerza que actúa sobre la partícula pasa por el centro del campo, el brazo de la fuerza con respecto a este punto será igual a cero; por consiguiente, el momento de la fuerza será igual a cero. De acuerdo con la ecuación $\frac{d\boldsymbol{L}}{dt}=\boldsymbol{K}$, tendremos que $\boldsymbol{L}=\text{const}$.

Como el momento $\boldsymbol{L}=m\ [\boldsymbol{rv}]$ es perpendicular a la dirección del radio vector $\boldsymbol{r}$, y como la dirección de $\boldsymbol{L}$ es const., se desprende que al desplazarse la partícula, su radio vector debe permanecer siempre en el mismo plano, en el plano perpendicular a la dirección de $\boldsymbol{L}$. Por consiguiente, en un campo central, las

partículas se desplazan según órtitas planas, órbitas que se hallan en los planos que pasan por el centro del campo.

Al principio de conservación del momento de la impulsión, siendo el movimiento uno de estos movimientos «planos», se le puede dar una forma más clara. Para ello hacemos

$$L = m\,[rv] = m\left[r\,\frac{ds}{dt}\right] = m\,\frac{[r\,ds]}{dt},$$

donde ds es el vector de desplazamiento del punto material en el tiempo dt. Geométricamente, la magnitud del producto vectorial de dos vectores es, como se sabe, el área del paralelogramo que ellos forman. El área del paralelogramo formado por los vectores ds y r, es dos veces mayor que la del sector infinitamente

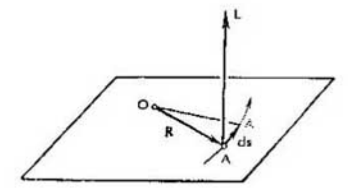


Fig. 17.

estrecho OAA' (fig 17) barrido por el radio vector del punto móvil en el tiempo dt Designando esta área por dS, se puede escribir la magnitud del momento de la impulsión así:

$$L = 2m\,\frac{dS}{dt}.$$

La magnitud $\frac{dS}{dt}$ se denomina *velocidad areolar*.

Así tenemos que el principio de conservación del momento de la impulsión se puede formular como constancia de la velocidad areolar: el radio vector del punto móvil barre iguales áreas en tiempos iguales. Esta aseveración así formulada se denomina *segunda ley de Kepler*, ley de las áreas (de Kepler) o principio de conservación de las áreas.

El problema del movimiento por un campo central es especialmente importante porque comprende el del movimiento relativo de dos puntos materiales que interaccionan entre sí, llamado *problema de los dos cuerpos*.

Veamos este movimiento en el sistema del centro de masas de ambas partículas. En este sistema de referencia, la impulsión total de las partículas es igual a cero:

$$m_1\boldsymbol{v}_1+m_2\boldsymbol{v}_2=0,$$

donde $\boldsymbol{v}_1$ y $\boldsymbol{v}_2$ son las velocidades de las partículas. Introduzcamos la velocidad relativa de las partículas

$$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2.$$

De estas dos ecuaciones se pueden obtener fácilmente las fórmulas

$$v_1=\frac{m_2}{m_1+m_2}\boldsymbol{v}, \qquad v_2=-\frac{m_1}{m_1+m_2}\boldsymbol{v},$$

que expresan la velocidad de cada partícula en función de la velocidad relativa de las mismas. Colocando estos valores en la expresión de la energía total de las partículas

$$E=\frac{m_1v_1^2}{2}+\frac{m_2v_2^2}{2}+U(r),$$

donde $U(r)$ es la energía potencial mutua de las partículas en función de su distancia relativa r (es decir, de la magnitud absoluta del vector $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$), después de sencillas simplificaciones obtenemos que $E=\frac{mv^2}{2}+U(r)$, donde m representa la magnitud

$$m=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2},$$

denominada *masa reducida* de las partículas.

Vemos que la energía del movimiento relativo de dos partículas es la misma que si una partícula de masa m se desplazara a la velocidad $\boldsymbol{v}=\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}$ por un campo central exterior de energía potencial $U(r)$. En otras palabras, el problema del movimiento de dos partículas se reduce al problema del movimiento de una partícula «reducida» por un campo exterior.

Si este último problema está resuelto (es decir, si se ha hallado la trayectoria $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}(t)$ de la partícula «reducida»), se pueden hallar directamente las trayectorias reales de las dos partículas m_1 y m_2 según las fórmulas

$$\boldsymbol{r}_1=\frac{m_2}{m_1+m_2}\boldsymbol{r}, \qquad \boldsymbol{r}_2=-\frac{m_1}{m_1+m_2}\boldsymbol{r},$$

que relacionan los radios vectores $\boldsymbol{r}_1$ y $\boldsymbol{r}_2$ de las partículas con respecto al centro de masas con la distancia mutua entre ellas $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$ (estas fórmulas se deducen de la igualdad $m_1\boldsymbol{r}_1+m_2\boldsymbol{r}_2=0$ y corresponden a las fórmulas análogas indicadas más arriba para las velocidades $\boldsymbol{v}_1=\frac{d\boldsymbol{r}_1}{dt}$ y $\boldsymbol{v}_2=\frac{d\boldsymbol{r}_2}{dt}$). De lo cual se deduce que ambas partículas se desplazarán con respecto al centro de masas trazando trayectorias geométricamente semejantes y que se diferenciarán sólo por sus dimensiones, inversamente proporcionales a las masas de las partículas:

$$\frac{r_1}{r_2}=\frac{m_2}{m_1}.$$

En su movimiento, las partículas siempre se hallarán en los extremos de cierta recta que pasa por el centro de masas.

Capítulo II

CAMPO

§ 17. Interacción eléctrica

En el capítulo anterior hemos definido el concepto de fuerza y hemos relacionado a ésta con la energía potencial. Ahora pasamos al examen concreto de algunas de las interacciones que son la base de distintos fenómenos físicos.

Una de las más importantes clases de interacciónes de la naturaleza en la *interacción eléctrica*. En particular, las fuerzas que actúan en los átomos y moléculas, fundamentalmente son de origen eléctrico; por eso, esta interacción determina principalmente la estructura interna de los diferentes cuerpos.

Las fuerzas de interacción eléctrica están relacionadas con la existencia de una característica física especial de las partículas: *con la carga eléctrica*. Los cuerpos que no llevan carga eléctrica, no interaccionan eléctricamente entre sí.

Si los cuerpos se pueden considerar puntos materiales, la fuerza de interacción eléctrica de los mismos es proporcional al producto de sus cargas e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre ellos. Este postulado se denomina *ley de Coulomb*. Designando por F la fuerza de interacción eléctrica, por e_1 y e_2, las cargas de los cuerpos y por r, la distancia entre los mismos, se puede escribir la ley de Coulomb así;

$$F = \text{const}\,\frac{e_1 e_2}{r^2}\,.$$

La fuerza F esta dirigida según la recta que une las cargas y, como enseña la experiencia, en unos casos puede causar atracción, y en otros, repulsión de los cuerpos cargados. Por eso se habla de cargas de diferentes signos: los cuerpos con cargas del mismo signo se repelen, y los de cargas de distintos signos, se atraen. En este caso, el signo positivo de la fuerza en la ley de Coulomb expresa repulsión, y el negativo, atracción. Qué cargas hay que considerar precisamente positivas y cuáles negativas es indiferente, y la elección de los signos adoptada en la Física es convencional, establecida históricamente. Un sentido

incondicional lo tiene solamente la diferencia de los signos de las cargas. Si nosotros considerásemos positivas todas las cargas negativas y, viceversa, no habría ninguna variación en las leyes físicas.
Como nosotros nos encontramos por primera vez con las cargas y aún no tenemos una unidad para su medición, podemos considerar el coeficiente de proporcionalidad de la ley de Coulomb $F=\frac{e_1e_2}{r^2}$ igual a la unidad; con ello establecemos una unidad determinada de carga, a saber: la carga que interacciona con otra carga igual y que se halla a la distancia de un centímetro de la primera, con la fuerza de una dina. Esta unidad se denomina *unidad electrostática de carga*. El sistema de unidades, basado en esta elección del coeficiente constante de la ley de Coulomb, se denomina *sistema electrostático*, o sistema CGSE. En este sistema, las dimensiones de la carga son

$$[e]=([F]\ [r]^2)^{1/2}=\left(\frac{\text{g}\cdot\text{cm}}{\text{s}^2}\ \text{cm}^2\right)^{1/2}=$$
$$=\text{g}^{1/2}\cdot\text{cm}^{3/2}\cdot\text{s}^{-1}.$$

En el sistema de unidades SI se utiliza una unidad de carga mayor, denominada *culombio* y de valor 1 culombio $=1\text{C}=3\cdot10^9$ unidades CGSE de carga. Conociendo la expresión de la fuerza de interacción eléctrica, se puede hallar la energía potencial mutua de dos cargas eléctricas e_1 y e_2. Si la distancia entre las cargas aumenta en dr, se producira un trabajo $dA=\frac{e_1e_2}{r^2}dr$. Por otro lado, este trabajo será igual a la pérdida de energía potencial U; por consiguiente,

$$-dU=\frac{e_1e_2}{r^2}dr=-e_1e_2d\left(\frac{1}{r}\right),$$

de donde

$$U=\frac{e_1e_2}{r}.$$

Hablando estrictamente, aquí habría que añadir un sumando de valor constante, que igualaríamos a cero a fin de que la energía potencial se redujese a cero al alejar infinitamente las cargas una de otra. Así, la energía potencial de interacción de dos cargas es inversamente proporcional a la distancia entre las mismas.

§ 18. Intensidad del campo eléctrico

Como en la ley de Coulomb entra el producto de las cargas, la fuerza con que cierta carga e_1 actúa sobre otra carga e se podrá expresar así:

$$\boldsymbol{F}=e\boldsymbol{E},$$

donde $\boldsymbol{E}$ es un vector que viene determinado solamente por la carga e_1 y la disntancia r entre las cargas e y e_1, sin depender de la magnitud de la carga e. Este vector se denomina *intensidad del campo eléctrico*, o, como con frecuencia se dice, campo eléctrico creado por la carga e_1. Su magnitud es

$$E=\frac{e_1}{r^2}$$

y va dirigido según la recta que une el punto donde se halla la carga e_1, con el punto donde se halla la carga e. Se puede decir, que la fuerza con que la carga e_1 actúa sobre la e, es igual al producto de esta carga por la intensidad del campo eléctrico creado por la carga e_1, en el lugar en que se halla la carga e.
Así encontramos otra manera de describir la interacción eléctrica. En lugar de decir que la partícula 1 atrae o repele a la 2, decimos que la primera partícula, poseyendo una carga eléctrica e_1, crea en el espacio que la rodea un campo especial de fuerzas, campo eléctrico, mientras que la 2 no interacciona directamente con la 1, sino que sobre ella actúa el campo creado por ésta. Estos dos métodos de descripción aparecen aquí con una diferencia puramente formal. En realidad, no es así, y el concepto de campo eléctrico no tiene carácter formal ni mucho menos. El estudio de los campos eléctricos (y magnéticos) variables con el tiempo demuestra que pueden existir sin cargas eléctricas y son una realidad física independiente de la misma categoría que las partículas existentes en la naturaleza. No obstante, estas cuestiones se salen de los límites de las nociones fundamentales de las interacciones de las partículas que se exponen aquí al estudiar las leyes de sus movimientos.
El campo eléctrico creado por muchas cargas eléctricas, y no por una sola, se determina basándose en la siguiente propiedad fundamental de las interacciones eléctricas: la interacción eléctrica entre dos cargas no depende de la presencia de una tercera carga.
De esto se puede deducir que si hay muchos cuerpos cargados, el campo creado por ellos es igual a la suma

vectorial de los campos eléctricos creados por cada carga independientemente. En otras palabras, los campos eléctricos creados por distintas cargas se superponen simplemente sin que haya interacción en ellos. Esta propiedad excepcional del campo eléctrico se denomina propiedad de *superposición*.

No hay que creer que la propiedad de superposición del campo eléctrico es consecuencia directa de la propia existencia de la interacción eléctrica. En realidad, esta propiedad fundamental del campo eléctrico es una ley de la naturaleza. Hay que señalar que esta propiedad no sólo la posee el campo eléctrico. Esta propiedad desempeña un papel importantísimo en la Física.

Apliquemos esta propiedad de superposición a la determinación del campo eléctrico de un cuerpo compuesto a distancias lejanas del mismo. Si las cargas de las partículas que lo componen son $e_1, e_2, \ldots$, los campos que crean las partículas a la distancia r serán

$$E_1 = \frac{e_1}{r^2}, \quad E_2 = \frac{e_2}{r^2}, \ldots$$

A grandes distancias del cuerpo se puede considerar que las distancias desde las distintas partículas son iguales y la dirección desde estas partículas al punto considerado, la misma. Por consiguiente, utilizando la propiedad de superposición para hallar el campo total E creado por el cuerpo, podemos simplemente determinar la suma algebraica de los campos E_1, E_2, ...:

$$E = \frac{e_1 + e_2 + \cdots}{r^2}.$$

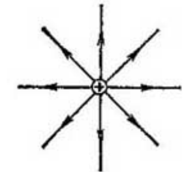
Vemos que el campo de un cuerpo compuesto no se diferencia del de una simple partícula de carga

$$e = e_1 + e_2 + \cdots$$

En otras palabras, la carga de un cuerpo compuesto es igual a la suma de las cargas de las partículas componentes y no depende de la posición mutua ni del movimiento. Esto se denomina *ley de conservación de la carga*.

En el caso general, al variar en magnitud y en dirección de un punto a otro, el campo eléctrico posee un carácter complejo. Para su representación gráfica se pueden utilizar *las líneas eléctricas de fuerza*. Estas

son líneas que, en cada punto del espacio poseen la dirección del campo eléctrico que actúa en este punto. Si el campo lo crea una carga, las líneas de fuerza tendrán la forma de rectas que salen del punto donde se halla la carga, o que convergen en el mismo punto, según sea positiva o negativa la carga (fig. 1).
De la misma definición de líneas de fuerza está claro que por cada punto del espacio (en el que no hay cargo eléctrica) solamente pasa una línea de fuerza en la dirección del campo eléctrico que actúa en este punto.



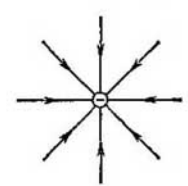


Fig. 1.

En otras palabras, las líneas de fuerza no se cortan en los puntos del espacio que no poseen cargas.
Las líneas eléctricas de fuerza de un campo uniforme no pueden ser cerradas. Efectivamente, al desplazarse una carga a lo largo de una línea de fuerza, las fuerzas del campo realizan un trabajo positivo, ya que las fuerzas están dirigidas constantemente a lo largo del trayecto. Por eso, si existiesen líneas de fuerza cerradas, el trabajo de las fuerzas del campo al desplazar la carga a lo largo de una de esas líneas volviendo al punto de origen, sería diferente de cero, lo cual contradice el principio de conservación de la energía.
Por consiguiente, las líneas de fuerza necesariamente deben empezar en un sitio y terminar en otro, o alejarse al infinito. Los puntos del principio o del fin de las líneas de fuerza son las cargas que crean el campo. En lo que se refiere al infinito, la línea de fuerza no puede tener ambos extremos en el infinito. En caso contrario, al transportar la carga a lo largo de esta línea del infinito al infinito, las fuerzas del campo realizarían cierto trabajo, en contradicción con el postulado de que, en ambos extremos del trayecto, la energía potencial es igual a cero.
Por eso, uno de los extremos de la línea de fuerza debe ser obligatoriamente una carga, el otro extremo puede hallarse en el infinito o en una carga de signo contrario.

Como ilustración, en la fig. 2 se representa un campo de dos cargas de signo contrario $+e_1$ y $-e_2$. La figura corresponde al caso en que e_1 es mayor que e_2. Con

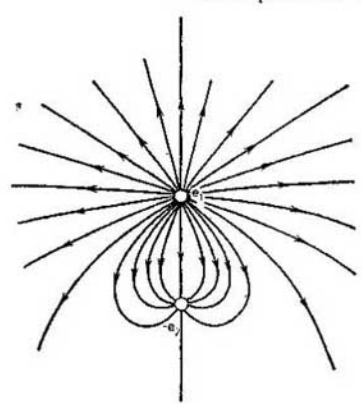


Fig. 2.

ello se ve que la parte de las líneas de fuerza que salen de $+e_1$, terminan en la carga $-e_2$, y la otra parte se pierde en el infinito.

§ 19. Potencial electrostático

Lo mismo que la fuerza, la energía potencial U de la carga e que se halla en un campo eléctrico cualquiera, es proporcional a la magnitud de esta carga, es decir,

$$U = e\varphi.$$

La magnitud φ de esta ecuación es la energía potencial de la carga unidad y se denomina *potencial del campo eléctrico.*
Comparando esta definición con la de la intensidad del campo ($\boldsymbol{F}=e\boldsymbol{E}$, donde $\boldsymbol{F}$ es la fuerza que actúa sobre la carga e) y recordando la relación general entre la fuerza y la energía potencial $F_s=-\frac{dU}{ds}$ (V. el § 10), vemos que la intensidad y el potencial del campo poseen relaciones análogas:

$$E_s = -\frac{d\varphi}{ds}.$$

La energía potencial de dos cargas e_1 y e_2 que se hallan a la distancia r, es igual, como sabemos, a

$$U=\frac{e_1e_2}{r}.$$

Por lo tanto, el potencial creado por la carga e_1 a la distancia r de la misma será

$$\varphi=\frac{e_1}{r}.$$

Al alejarse de la carga, este potencial disminuye, es decir, es inversamente proporcional a la distancia. Si el campo no lo crea una carga, sino muchas cargas e_1, e_2,..., del principio de superposición se desprende que el potencial de este campo en cualquier punto del espacio vendrá determinado por la fórmula

$$\varphi=\frac{e_1}{r_1}+\frac{e_2}{r_2}+\cdots,$$

donde r_i es la distancia desde el punto considerado hasta la carga e_i.

Al desplazarse la carga e desde el punto del espacio de potencial φ_1 hasta el de potencial φ_2, el tabajo de las fuerzas del campo es igual al producto de la carga por la diferencia de potencial entre los puntos inicial y final del trayecto:

$$A_{12}=e(\varphi_1-\varphi_2).$$

Los puntos del espacio en que el potencial tiene el mismo valor forman cierta superficie. Esta clase de superficies se dice que son *equipotenciales*.

Al desplazarse la carga según una superficie equipotencial, el trabajo realizado por las fuerzas del campo es igual a cero, lo cual quiere decir que la fuerza es perpendicular al desplazamiento. Por consiguiente se puede afirmar que la intensidad del campo eléctrico en cada punto del espacio es perpendicular a la superficie equipotencial que pasa por este punto. En otras palabras, las líneas de fuerza son perpendiculares a las superficies equipotenciales. Por ejemplo, en el caso de una carga puntual, las líneas de fuerza son rectas que pasan por la carga, y las superficies equipotenciales, superficies de esferas concéntricas de centro en la carga.

Las dimensiones del potencial eléctrico son:

$$[\varphi]=\frac{[U]}{[e]}=\mathrm{g}^{1/2}\cdot\mathrm{cm}^{1/2}\cdot\mathrm{s}^{-1}.$$

La magnitud 1 $g^{1/2}cm^{1/2}s^{-1}$ es la unidad de potencial en el sistema CGSE. En el SI se utiliza otra unidad 300 veces menor, que se denomina *voltio*:

$1V=\frac{1}{300}$ unid. CGSE de potencial.

Si la carga de un culombio pasa de un punto a otro del campo, cuya diferencia de potencial es igual a un voltio, el trabajo realizado por las fuerzas del campo será igual a $3\cdot10^9\frac{1}{300}=10^7$ ergios, es decir, a un julio:

$1C\cdot V=1J.$

§ 20. Teorema de Gauss

Introduzcamos ahora el importante concepto de *flujo del campo eléctrico*. Para hacerlo más comprensible y claro supongamos que el espacio ocupado por el campo está lleno de líquido imaginario, cuya velocidad en cada punto del espacio coincide en magnitud con la intensidad del campo eléctrico. El volumen de este líquido que pasa a través de una superficie cualquiera por unidad de tiempo, será el flujo del campo eléctrico a través de esta superficie.

Determinemos el flujo del campo eléctrico creado por la carga puntual e, a través de una superficie esférica de radio r y de centro en esta carga. Según la ley de Coulomb, en este caso la intensidad del campo es $E=e/r^2$. Por lo tanto, la velocidad del líquido supuesto también será igual a e/r^2, y el flujo del líquido será igual al producto de la velocidad por la magnitud $4\pi r^2$, área de la superficie esférica. Por consiguiente, el flujo del campo será

$E\cdot4\pi r^2=4\pi e.$

Vemos que este flujo no depende del radio de la esfera, sino que viene determinado solamente por la carga. Se puede demostrar que, si se sustituye la esfera por cualquier superficie cerrada que circunscriba a la carga, el flujo del campo eléctrico a través de la misma no varía y también será igual a $4\pi e$. Subrayamos que esta importante circunstancia es una consecuencia específica del hecho de que en la ley de Coulomb figura la proporcionalidad inversa al cuadrado de la distancia, precisamente.

Veamos ahora el flujo del campo eléctrico creado por una serie de cargas, y no por una sola. Este flujo se

puede determinar utilizando la propiedad de superposición del campo eléctrico. Está claro que el flujo del campo a través de una superficie cerrada cualquiera será igual a la suma de los flujos de las diferentes cargas que se hallan en el interior de esta superficie. Como cada uno de estos flujos es igual a la carga multiplicada por 4π, el flujo total del campo eléctrico a través de la superficie cerrada será igual a la suma algebraica de las cargas del interior de la superficie, multiplicada por 4π. Esta aserción se denomina *teorema de Gauss*.

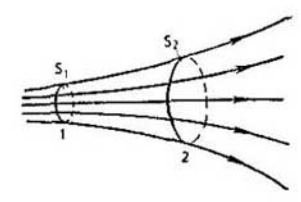


Fig. 3.

Si no hay cargas en el interior de la superficie, o si la suma de las cargas es igual a cero, el flujo del campo eléctrico a través de esta superficie es igual a cero. Examinemos un estrecho haz de líneas de fuerza limitado por una superficie formada también por líneas de fuerza (fig. 3). Cortemos este haz o, como en adelante diremos, tubo de fuerza con dos superficies equipotenciales *1* y *2* y determinemos el flujo del campo a través de la superficie cerrada formada por la superficie lateral del tubo de fuerza y las superficies equipotenciales *1* y *2*. Si en el interior de esta superficie cerrada no hay cargas, el flujo total a través de ella será igual a cero. Por otro lado, el flujo a través de la superficie lateral del tubo, evidentemente, será también igual a cero; por eso, los flujos a través de las superficies *1* y *2* deben ser iguales. Nuestro haz de líneas de fuerza, para mayor claridad, podemos considerarlo semejante al chorro de un líquido.

Designemos las intensidades del campo en las secciones *1* y *2* por E_1 y E_2, y las áreas de estas secciones, por S_1 y S_2. Como el tubo de fuerza del campo se ha supuesto muy estrecho, podemos considerar constantes E_1 y E_2 en las secciones *1* y *2*. Por eso podemos escribir la igualdad de flujos a través de las superficies *1* y *2* de la siguiente forma:

$$S_1E_1 = S_2E_2$$

(como el campo es perpendicular a la superficie equipotencial, el flujo será igual simplemente al producto de la intensidad del campo por el área de la superficie). Como el número N_1 de líneas de fuerza que pasan a través de la sección S_1, es igual al número N_2 de líneas de fuerza que atraviesan la superficie S_2, se puede escribir

$$\frac{N_1}{S_1E_1}=\frac{N_2}{S_2E_2}.$$

Las magnitudes $n_1=N_1/S_1$ y $n_2=N_2/S_2$ representan el número de líneas de fuerza por unidad de área de las superficies 1 y 2, ortogonales a las líneas de fuerza. De esta manera vemos que la densidad o concentración de las líneas de fuerza es proporcional a la intensidad del campo:

$$\frac{n_1}{n_2}=\frac{E_1}{E_2}.$$

Por consiguiente, la representación gráfica del campo con la ayuda de las líneas de fuerza no sólo indica la dirección y sentido del campo, sino que también nos permite juzgar la magnitud que posee. Donde las líneas de fuerza sean más densas, la intensidad del campo eléctrico será mayor; donde las líneas de fuerza sean más claras, el campo será menos intenso.

§ 21. Campo eléctrico en los casos más sencillos

El teorema de Gauss, en una serie de casos, nos da la posibilidad de determinar el campo creado por cuerpos compuestos cargados, si sus cargas están dispuestas con bastante simetría.

Como primer ejemplo determinemos el campo de una esfera cargada simétricamente. El campo de esta esfera estará dirigido según los radios de la misma y dependerá solamente de la distancia al centro de la misma. Partiendo de ello, es fácil calcular el campo fuera de la esfera. Para lo cual se determina el flujo del campo a través de la superficie esférica de radio r, cuyo centro coincide con el de la esfera cargada. Este flujo, evidentemente, será igual a $4\pi r^2E$. Por otro lado, según el teorema de Gauss, es igual a $4\pi e$, donde e es la carga de la esfera. Por consiguiente $4\pi r^2 E= 4\pi e$, de donde

$$E=\frac{e}{r^2}.$$

Así tenemos que el campo fuera de la esfera coincide

con el de la carga puntual igual a la carga de la esfera y situada en el centro de la esfera. En correspondencia con ello, el potencial de este campo también coincidirá con el del campo de la carga puntual:

$$\varphi = \frac{e}{r} .$$

El campo en el interior de la esfera depende de cómo están distribuidas las cargas en la misma. Si las cargas están sólo en la superficie de la esfera, el campo en el interior de la misma será igual a cero.

Si la carga está distribuida uniformemente por todo el volumen de la esfera con una densidad ρ (ρ representa la carga por unidad de volumen de la esfera), el campo en el interior de la esfera se puede hallar mediante el teorema de Gauss aplicado a la superficie esférica de radio r situada en el interior de la esfera:

$$E 4\pi r^2 = 4\pi e_r,$$

donde e_r es la carga situada en el interior de la superficie esférica. Esta carga es igual al producto de la densidad de carga por el volumen de la esfera de radio r, es decir, $e_r = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho$. Por consiguiente,

$$4\pi r^2 E = 4\pi \frac{4\pi}{3} r^3 \rho$$

de donde

$$E = \frac{4\pi}{3} \rho r .$$

Vemos que el campo en el interior de una esfera uniformemente cargada según el volumen, es proporcional a la distancia hasta centro, y fuera de la esfera,

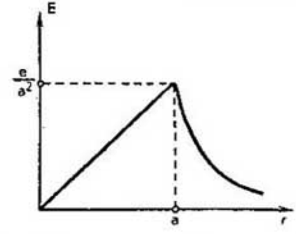
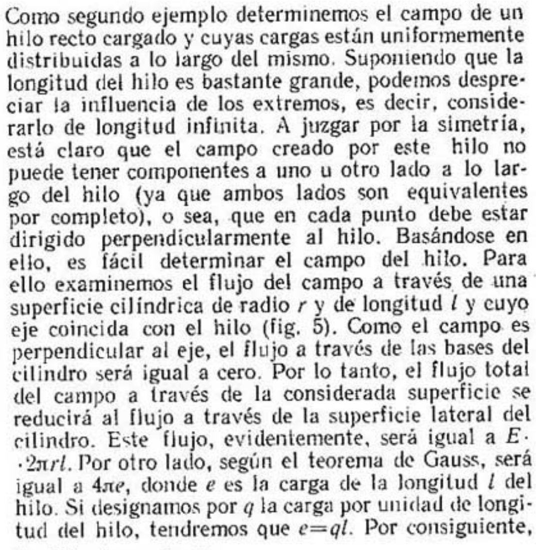


Fig. 4.

inversamente proporcional al cuadrado de esta distancia. En la fig. 4 se representa la dependencia del campo de una esfera de éstas con respecto a la distancia hasta el centro de la misma (a representa el radio de la esfera).



Como segundo ejemplo determinemos el campo de un hilo recto cargado y cuyas cargas están uniformemente distribuidas a lo largo del mismo. Suponiendo que la longitud del hilo es bastante grande, podemos despreciar la influencia de los extremos, es decir, considerarlo de longitud infinita. A juzgar por la simetría, está claro que el campo creado por este hilo no puede tener componentes a uno u otro lado a lo largo del hilo (ya que ambos lados son equivalentes por completo), o sea, que en cada punto debe estar dirigido perpendicularmente al hilo. Basándose en ello, es fácil determinar el campo del hilo. Para ello examinemos el flujo del campo a través de una superficie cilíndrica de radio r y de longitud l y cuyo eje coincida con el hilo (fig. 5). Como el campo es perpendicular al eje, el flujo a través de las bases del cilindro será igual a cero. Por lo tanto, el flujo total del campo a través de la considerada superficie se reducirá al flujo a través de la superficie lateral del cilindro. Este flujo, evidentemente, será igual a $E \cdot 2\pi rl$. Por otro lado, según el teorema de Gauss, será igual a $4\pi e$, donde e es la carga de la longitud l del hilo. Si designamos por q la carga por unidad de longitud del hilo, tendremos que $e=ql$. Por consiguiente,

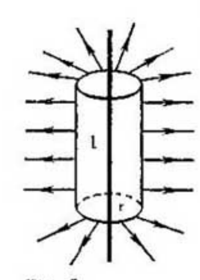


Fig. 5.

$$2\pi elE = 4\pi e = 4\pi ql,$$

de donde

$$E = \frac{2q}{r}.$$

Así vemos que el campo, creado por un hilo uniformemente cargado, es inversamente proporcional a la distancia r del hilo.

Determinemos el potencial de este campo. Como el campo E en cada punto está dirigido según el radio, su proyección radial E_r coincidirá con la magnitud total E. Basándonos en la relación común entre la intensidad y el potencial, tenemos que

$$-\frac{d\varphi}{dr} = E = \frac{2q}{r},$$

de donde

$$\varphi = -2q \ln r + \text{const.}$$

Vemos que en el caso dado, el potencial depende del logaritmo de la distancia al hilo. Para determinar la constante de esta fórmula no se puede utilizar la condición de reducción a cero del potencial en el

infinito, ya que esta expresión se reduce al infinito cuando $r \to \infty$. Esta circunstancia se debe a la suposición de la longitud infinita del hilo y significa que la fórmula obtenida puede utilizarse únicamente para distancias r pequeñas en comparación con la longitud real del hilo.

Determinemos también el campo de un plano infinito cargado uniformemente. Basándonos en la simetría, es evidente que el campo estará dirigido perpendicularmente al plano y tendrá los mismos valores (pero de sentido opuesto) a distancias iguales por ambos lados del mismo.

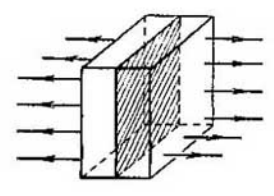


Fig. 6.

Examinemos el flujo del campo a través de la superficie cerrada de un paralelepípedo rectangular (fig. 6), con dos caras paralelas al plano cargado, el cual divide en dos partes iguales al paralelepípedo (en el dibujo se ha reyado la parte del plano comprendida en el interior del paralelepípedo). El flujo será distinto de cero solamente a través de estas caras. Por eso, según el teorema de Gauss,

$$2SE = 4\pi e = 4\pi S\sigma,$$

donde S es el área de la cara, y σ, la carga por unidad de superficie del plano (densidad superficial de carga). Así tenemos que

$$E = 2\pi\sigma.$$

Vemos que el campo de un plano infinito no depende de la distancia a este plano. En otras palabras, el plano cargado crea a ambos lados del mismo un campo eléctrico uniforme. El potencial de un plano cargado uniformemente es una función lineal de la distancia x del mismo,

$$\varphi = -2\pi\sigma x + \text{const}.$$

§ 22. Campo gravitatorio

Además de la interacción eléctrica, en la naturaleza desempeña una función muy importante *la interacción gravitatoria*. Esta interacción la poseen todos los cuerpos, independientemente de que lleven cargas eléctricas o de que sean neutros, y viene determinada sólo por las masas del cuerpo. La interacción gravitatoria es la atracción mutua de todos los cuerpos; siendo proporcional al producto de las masas la fuerza de esta interacción.

Si los cuerpos pueden considerarse puntos materiales, la fuerza de interacción gravitatoria es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre los cuerpos y proporcional al producto de sus masas. Designando las masas de los cuerpos por m_1 y m_2 y la distancia entre los mismos por r, la fuerza de gravitación entre ellos puede determinarse así:

$$F = -G\frac{m_1 m_2}{r^2},$$

donde G es un coeficiente universal de proporcionalidad independiente de la naturaleza de los cuerpos que interaccionan; el signo menos indica que la fuerza F es siempre de atracción. Esta fórmula expresa *la ley de la gravitación de Newton*.

La magnitud G se denomina *constante de gravitación*. Está claro que G es la fuerza con que se atraen dos puntos materiales de masa igual a un gramo y que se hallan a la distancia de un centímetro. Las dimensiones de la constante de gravitación son

$$[G] = \frac{[F][r]^2}{[m]^2} = \frac{(\text{g}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}^{-2})\,\text{cm}^2}{\text{g}^2} = \frac{\text{cm}^3}{\text{g}\cdot\text{s}^2}$$

y es igual a

$$G = 6{,}67\cdot 10^{-8}\,\frac{\text{cm}^3}{\text{g}\cdot\text{s}^2}.$$

El valor tan pequeño de G indica que la fuerza de gravitación puede ser considerable sólo en el caso de grandes masas. Por esta causa, la gravitación no desempeña ningún papel en la mecánica de los átomos y moléculas. Con el aumento de la masa aumenta el papel de la gravitación, y el movimiento de tales cuerpos como la Luna, los planetas, lo mismo que los satélites viene determinado completamente por las fuerzas de gravitación.

La expresión matemática de la ley de la gravitación de Newton para los puntos materiales es análoga a la de la ley de Coulomb para las cargas puntuales. Ambas fuerzas, tanto la de gravitación como la eléctrica, son inversamente proporcionales al cuadrado de la distancia entre los puntos materiales, teniendo en cuenta que el papel de la masa en la gravitación lo desempeña la carga en la interacción eléctrica. No obstante, a diferencia de las fuerzas eléctricas, que pueden ser tanto de atracción como de repulsión, las fuerzas de gravitación son siempre de atracción.

Hemos considerado que el coeficiente de proporcionalidad de la ley de Coulomb es igual a la unidad y con ello hemos establecido la unidad de carga. Está claro que se podría proceder de manera análoga con la ley de la gravitación de Newton. Precisamente, si considerásemos la constante de gravitación igual a la unidad, con ello estableceríamos cierta unidad de masa. Esta unidad, evidentemente, se derivaría de las unidades cm y s, y su dimensión con respecto a éstas sería $\frac{\text{cm}^3}{\text{s}^2}$. Esta nueva unidad de masa es la masa que comunica a otra masa igual a ella, y que se halla a 1 cm de distancia, una aceleración de 1 cm/s^2. Designando esta unidad por μ, podríamos escribir

$$G = 6{,}67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^3}{\text{g} \cdot \text{s}^2} = 1 \frac{\text{cm}^3}{\mu \cdot \text{s}^2},$$

de donde $\mu = 1{,}5 \cdot 10^7$ g $= 15$ toneladas. Está claro, que esta nueva unidad es incómoda y por eso no se utiliza. No obstante, vemos que, en principio, se puede establecer un sistema de unidades en que las únicas unidades arbitrarias sean sólo las de longitud y tiempo, y para todas las demás, incluyendo la de masa, serían derivadas. Un sistema de unidades de esta clase no se utiliza en la práctica, pero la posibilidad de establecerlo nos demuestra una vez más lo convencional del sistema CGS.

Disponiendo de la expresión de la fuerza de gravitación entre dos partículas materiales, es fácil hallar su energía potencial U. Efectivamente, escribiendo la relación general

$$-\frac{dU}{dr} = F = -G\frac{m_1 m_2}{r^2},$$

que enlaza los valores U y F, hallamos que

$$U = -G\frac{m_1 m_2}{r},$$

teniendo en cuenta que hemos supuesto igual a cero la constante arbitraria de U, para que la energía potencial se redujese a cero al alejarse las partículas a una distancia infinita. Esta fórmula es análoga a la

$$U = \frac{e_1 e_2}{r}$$

para la energía potencial de la interacción eléctrica.
Hemos expuesto las fórmulas de la fuerza y de la energía potencial de la interacción gravitatoria de dos puntos materiales; pero estas fórmulas son justas para las fuerzas de atracción entre dos cuerpos cualesquiera, si la distancia entre ellos es grande en comparación con sus dimensiones. Para los cuerpos de forma esférica, las fórmulas son justas sean cuales fueren las distancias entre los cuerpos (en este caso r es la distancia entre los centros de las esferas).
La proporcionalidad de la fuerza de atracción de un campo con respecto a la masa de la partícula sobre la cual actúa, ofrece la posibilidad de introducir el concepto de *intensidad del campo gravitatorio* (*o campo de atracción*), de manera parecida a como lo hemos hecho para el campo eléctrico. Efectivamente, la fuerza $\boldsymbol{F}$ que actúa sobre una partícula de masa m la representaremos así:

$$\boldsymbol{F} = m\boldsymbol{g},$$

donde la intensidad del campo $\boldsymbol{g}$ es una magnitud que depende sólo de la masa y de la posición de los cuerpos que crean el campo.
Como el campo gravitatorio se subordina a la ley de Newton, matemáticamente análoga a la de Coulomb para el campo eléctrico, para aquél también será justo el teorema de Gauss. La diferencia solamente consistirá en que, en lugar de la carga, en el teorema de Gauss figurará, en este caso, el producto de las masas por la constante de gravitación. Por consiguiente, el flujo del campo gravitatorio a través de una superficie cerrada será igual a $-4\pi mG$, donde m es la suma de todas las masas que se hallan en el interior de esta superficie, y el signo menos es debido al carácter de atracción de las fuerzas gravitatorias.
Utilizando este teorema se puede determinar, por ejemplo, la intensidad del campo gravitatorio en el interior de una esfera homogénea. Este problema corresponde exactamente al examinado en el § 21 sobre la esfera uniformemente cargada. Aprovechando el resultado obtenido allí podemos escribir directa-

mente

$$g = -\frac{4\pi}{3} G\rho r,$$

donde ρ es la densidad de la masa de la esfera.

La fuerza de gravitación (gravedad) que actúa sobre un cuerpo cerca de la superficie terrestre, se denomina peso P del cuerpo. La distancia del cuerpo al centro de la Tierra es $R+z$, donde R es el radio de la Tierra, y z, la altura del cuerpo sobre la superficie de la misma. Si la altura z es muy pequeña en comparación con R, se puede despreciar y, entonces, el peso del cuerpo será

$$P = G\frac{mM}{R^2},$$

donde M es la masa de la Tierra.

Si representamos la fórmula de la manera siguiente:

$$P = mg,$$

tendremos que

$$g = \frac{GM}{R^2}.$$

La magnitud constante g, en este caso, se denomina *aceleración (de la fuerza) de la gravedad*. Esta es la aceleración de la caída libre del cuerpo en el campo de atracción de la Tierra.

A las alturas z en las que la fuerza de la gravedad puede considerarse constante, la energía potencial del cuerpo se expresa mediante la siguiente fórmula:

$$U = Pz = mgz.$$

Esto se ve de la fórmula general obtenida en el § 10 para la energía potencial en un campo uniforme, si se tiene en cuenta también que, en el caso considerado, la fuerza va dirigida hacia abajo, es decir, en sentido de la disminución de z.

La aceleración de la fuerza de la gravedad g, en realidad, no es la misma en los distintos puntos de la superficie terrestre, ya que ésta no tiene exactamente la forma esférica. Además, hay que tener en cuenta que, debido a la rotación de la Tierra alrededor de su eje, surge una fuerza centrífuga, que actúa en sentido opuesto al de la de atracción. Por eso hay que introducir el concepto de aceleración aparente[1] de la

[1] Los autores la denominan «efectiva» (N. del T.)

fuerza de la gravedad, la cual es menor que la aceleración de la fuerza de la gravedad de la Tierra considerada en reposo. Esta aceleración, en los polos terrestres es $g=983{,}2\ \frac{\text{cm}}{\text{s}^2}$, y en el ecuador, $g=978{,}0\frac{\text{cm}}{\text{s}^2}$.

A veces, el valor g figura en la definición de las unidades de medición de las magnitudes físicas (por ejemplo, de la fuerza y del trabajo). Para estos fines, convencionalmente se utiliza el valor estándar

$$g=980{,}665\,\frac{\text{cm}}{\text{s}^2},$$

que se aproxima mucho a la aceleración de la fuerza de la gravedad a la latitud de 45°.

§ 23. Principio de equivalencia

La proporcionalidad de la fuerza de la gravitación con respecto a la masa de la partícula sobre la cual actúa ($\boldsymbol{F}=m\boldsymbol{g}$), tiene gran importancia en Física. Como la aceleración adquirida por la partícula es igual a la fuerza que actúa sobre ella, dividida por la masa, la aceleración $\boldsymbol{w}$ que experimenta la partícula en un campo gravitatorio coincidirá con la intensidad de este campo:

$$W=g,$$

es decir, no dependerá de la masa de la partícula. En otras palabras, el campo gravitatorio posee una propiedad excepcional: todos los cuerpos, independientemente de sus masas, adquieren en el campo igual aceleración (esta propiedad la descubrió Galileo en sus experimentos sobre la caída de los cuerpos en el campo de gravedad de la Tierra).

Análogo comportamiento de los cuerpos observaríamos en el espacio en el cual sobre los cuerpos no actúa ninguna fuerza exterior, si examinásemos su movimiento desde el punto de vista de un sistema de referencia acelerado (no inercial). Representémonos, por ejemplo, un cohete que se desplaza libremente por el espacio interestelar, donde se pueden despreciar las fuerzas de gravitación que actúan sobre el cohete. En el interior de este cohete los objetos estarán «suspensos», permaneciendo inmóviles con respecto al cohete. Si el cohete adquiere una aceleración $\boldsymbol{w}$, los objetos del interior «caerán» al suelo con una aceleración $-\boldsymbol{w}$. De la misma manera se comportarían

los cuerpos en el interior de un cohete que se desplazara sin aceleración, si sobre éste actuase un campo gravitatorio uniforme de intensidad $-\boldsymbol{w}$, dirigida hacia el suelo del cohete. Ninguna clase de experimentos nos permitiría distinguir si nos hallamos en un cohete que se desplaza con aceleración, o que se halla en un campo gravitatorio uniforme.

Esta analogía entre el comportamiento de los cuerpos en un campo gravitacional y en un sistema de referencia acelerado es el contenido del llamado *principio de equivalencia* (el sentido fundamental de esta analogía se aclara por completo en la teoría de la gravitación basada en la teoría de la relatividad).

En el razonamiento expuesto hemos hablado de un cohete que se desplaza por un espacio libre de campo gravitacional. Estos razonamientos se pueden «invertir» considerando que el cohete se desplaza por un campo gravitatorio, digamos, por el campo de gravitación de la Tierra. El cohete que se mueve libremente (es decir, sin motores) por este campo, adquiere una aceleración igual a la intensidad del campo $\boldsymbol{g}$. En este caso, el cohete representa un sistema de referencia acelerado, en el cual la influencia de la aceleración en el movimiento con respecto al cohete, de los cuerpos que se hallan en el mismo, compensa precisamente la influencia del campo gravitacional. Como resultado surge el estado de «ingravidez», es decir, en el cohete los objetos se comportan como si se hallasen en un sistema inercial de referencia fuera de campo gravitatorio alguno. Así, estudiando el movimiento con respecto a un sistema acelerado elegido de antemano (en el caso considerado, con respecto al cohete que se mueve aceleradamente), se podría «excluir» el campo gravitatorio. Esta circunstancia es, claro está, otro aspecto del mismo principio de equivalencia.

El campo gravitatorio que, al parecer, surge en el cohete que se mueve con aceleración, es uniforme en todo el volumen del cohete, su intensidad en todas partes es igual a la misma magnitud: $-\boldsymbol{w}$. Sin embargo, los verdaderos campos gravitatorios no son uniformes. Por eso, la «exclusión» del verdadero campo gravitatorio pasando a un sistema de referencia acelerado, puede hacerse únicamente en pequeñas extensiones del espacio, en las cuales el campo varía tan poco, que con bastante exactitud puede considerarse uniforme. En este sentido puede decirse que la equivalencia del campo gravitatorio y del sistema acelerado de referencia tiene carácter «local».

§ 24. Movimiento kepleriano

Examinemos el movimiento de dos cuerpos que se atraen mutuamente según la ley de la gravitación de Newton. Primeramente, supongamos que la masa de uno de los cuerpos M es considerablemente mayor que la del otro m. Si la distancia r entre los cuerpos es grande en comparación con las dimensiones de los mismos, el problema se reducirá al del movimiento de un punto material m por un campo gravitatorio central creado por el cuerpo M, que se puede considerar inmóvil.

En este campo, el movimiento más sencillo es el uniforme según una circunferencia de centro en el centro del campo (es decir, en el centro del cuerpo M). En este caso, la aceleración va dirigida hacia el centro de la circunferencia y es igual, como se sabe, a v^2/r, donde v es la velocidad del punto m. La aceleración multiplicada por la masa m será igual a la fuerza que actúa sobre la partícula por parte del cuerpo M:

$$\frac{mv^2}{r} = G\frac{mM}{r^2},$$

de donde

$$v = \sqrt{\frac{GM}{r}}.$$

Utilizando esta fórmula, en particular, se puede determinar la velocidad de un satélite artificial terrestre (spútnik) que se desplace no lejos de la superficie de la Tierra. En este caso, sustituyendo r por el radio R de la Tierra y recordando que $\frac{MG}{R^2}$ es la aceleración de la fuerza de la gravedad g, obtenemos la siguiente expresión de la velocidad del satélite, llamada *velocidad orbital*,

$$v_1 = \sqrt{\frac{GM}{R}} = \sqrt{gR}.$$

Colocando aquí $g \approx 980\ \frac{cm}{s^2}$, $R = 6500$ km, hallamos que $v_1 = 8\ \frac{km}{s}$. La fórmula obtenida para v nos permite establecer la relación entre el radio de la órbita, r, y el periodo T. Suponiendo

$$v = \frac{2\pi r}{T},$$

hallamos que

$$T^2 = \frac{4\pi^2}{GM} r^3.$$

Vemos que los cuadrados de los períodos de rotación son proporcionales a los cubos de los radios de las órbitas. Esta relación se denomina *tercera ley de Kepler*, en honor al astrónomo J. Kepler, que, observando el movimiento de los planetas a principios del siglo XVII, enunció empíricamente las leyes fundamentales del movimiento de dos cuerpos bajo la influencia de la interacción gravitatoria (este movimiento se denomina *kepleriano* o no perturbado). Estas leyes (la segunda ley, que establece la constancia de la velocidad areolar en el movimiento por un campo central, se ha examinado en el § 16) han desempeñado un papel muy importante en el descubrimiento de la ley de la gravitación universal de Newton.

Determinemos ahora la energía de la partícula m. Su energía potencial es, como sabemos,

$$U = -\frac{GmM}{r}.$$

Añadiéndole a U la energía cinética $\frac{mv^2}{2}$, hallamos la energía total de la partícula

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{GmM}{r},$$

que no varía con el tiempo.

En el movimiento según una circunferencia tenemos que

$$mv^2 = \frac{GmM}{r},$$

por eso,

$$E = -\frac{mv^2}{2} = -\frac{GmM}{2r}.$$

Vemos que en el movimiento según una circunferencia, la energía total de la partícula es negativa. Esto se halla en concordancia con los resultados del § 13, según los cuales, si la energía potencial en el infinito se reduce a cero, el movimiento será finito cuando $E<0$, e infinito, cuando $E \geqslant 0$.

Hemos examinado el movimiento circular más sencillo solicitado por la fuerza gravitatoria

$$F = -\frac{GmM}{r^2}.$$

No obstante, en un campo de éstos, el movimiento de la partícula puede efectuarse no sólo según una cir-

cunferencia, sino también por una elipse, hipérbola o parábola. Para todas estas secciones cónicas, uno de los focos (para la parábola, el único) se halla en el punto de aplicación de la fuerza (en esto consiste la *primera ley de Kepler*). Es evidente que a las órbitas elípticas les corresponderán valores negativos de la energía total de la partícula, $E<0$ (ya que el movimiento es finito). A las órbitas hiperbólicas cuyas ramas se pierden en el infinito, les corresponderán valores positivos de energía total, $E>0$, y, por último, en el movimiento según una parábola, $E=0$. Esto significa que en el movimiento según una parábola, la velocidad de la partícula en el infinito es igual a cero.

Utilizando la fórmula de la energía total de la partícula, es fácil hallar la velocidad mínima que hay que comunicar al satélite artificial para que se desplace según una órbita parabólica, es decir, que salga de la esfera de la atracción terrestre. Suponiendo $r=R$ en la fórmula

$$E=\frac{mv^2}{2}-\frac{GmM}{r}$$

e igualando E a cero, hallamos esta velocidad, que se denomina *velocidad de escape*,

$$v_2=\sqrt{2\frac{GM}{R}}=\sqrt{2gR}$$

Comparándola con la fórmula de la velocidad orbital, vemos que

$$v_2=\sqrt{2}v_1=11{,}2\ \frac{\text{km}}{\text{s}}.$$

Aclaremos cómo se determinan los parámetros de las órbitas elípticas. El radio de la órbita circular se puede expresar en función de la energía de la partícula:

$$r=\frac{\alpha}{2|E|},$$

donde se ha hecho $\alpha=GmM$. En el movimiento de la partícula según una elipse, con esta misma fórmula se determina el semieje mayor de la elipse a,

$$a=\frac{\alpha}{2|E|}.$$

El semieje menor b de la elipse depende no sólo de la energía, sino también del momento L,

$$b=\frac{L}{\sqrt{2m|E|}}.$$

Cuanto menor sea el momento L, más alargada estará la elipse (siendo la energía la misma).
El período de rotación según la elipse sólo depende de la energía y se expresa en función del semieje mayor de la elipse:

$$T^2 = \frac{4\pi^2 m}{\alpha} a^3.$$

Hasta ahora hemos examinado el caso en que la masa de uno de los cuerpos M es considerablemente mayor que la del otro m, y hemos supuesto por ello que el cuerpo M permanecía inmóvil. Claro está que, en

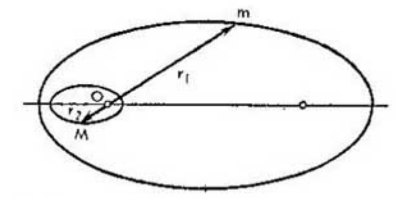


Fig. 7.

realidad, se mueven los dos cuerpos; además, en el sistema de centro de masas, ambos describen trayectorias geométricamente semejantes: cónicas con foco común en el centro de masas. En la fig. 7 se representa esta clase de elipses geométricamente semejantes, cuyas dimensiones son inversamente proporcionales a las masas de los cuerpos. Las expresiones indicadas más arriba para los semiejes a y b se refieren, en este caso, a la trayectoria de la partícula «reducida» y sólo hay que sustituir en ellas el valor m por

$$\mu = \frac{mM}{m+M},$$

conservando el valor anterior de $\alpha = GmM$.

Capítulo III

MOVIMIENTO DEL SÓLIDO

§ 25. Clases de movimiento del sólido

Hasta ahora hemos estudiado el movimiento de los cuerpos que, en las condiciones dadas, podían considerarse puntos materiales. Ahora pasamos al estudio de los movimientos en los cuales son de considerable importancia las dimensiones finitas de los cuerpos. Además consideraremos que los cuerpos son *sólidos*. En Mecánica se entiende por sólido el cuerpo en que la posición relativa de las partes entre sí no varía durante el movimiento. Este cuerpo, en su movimiento, actúa como un todo, como un sistema invariable. El movimiento más simple de un sólido es aquel en que el cuerpo se desplaza paralelamente a sí mismo. Este movimiento se denomina de *traslación*. Si, por ejemplo, se desplaza suavemente una brújula por un plano horizontal, la aguja conservando constante la dirección del sur al norte, efectuará con ello un movimiento de traslación.

En el movimiento de traslación del cuerpo sólido, todos sus puntos tienen la misma velocidad y describen trayectorias de igual forma, aunque distanciados entre sí.

Otra clase de movimiento simple del sólido es el de *rotación* alrededor de un eje. En la rotación, los distintos puntos del cuerpo describen circunferencias que se hallan en planos perpendiculares al eje de giro o de rotación.

Si en el tiempo dt el cuerpo gira el ángulo $d\varphi$, el trayecto ds recorrido en este tiempo por un punto cualquiera P del cuerpo será, evidentemente, $ds = r d\varphi$, donde r es la distancia desde el punto P hasta el eje de rotación. Dividiendo ds por dt hallamos la velocidad del punto P:

$$v = r \frac{d\varphi}{dt}.$$

La magnitud $\frac{d\varphi}{dt}$ es la misma para todos los puntos del cuerpo y es el desplazamiento angular del cuerpo por unidad de tiempo. Esta magnitud se denomina

velocidad angular del cuerpo, que nosotros designaremos con la letra Ω.
De esta manera tenemos que la velocidad de los distintos puntos de un cuerpo sólido que gira alrededor de cierto eje, viene determinada por la fórmula

$$v = r\Omega,$$

donde r es la distancia desde al punto hasta el eje de rotación, y la velocidad es proporcional a esta distancia.
Hablando en general, la magnitud Ω varía con el tiempo. Si la rotación es uniforme, es decir, si se realiza a una velocidad angular constante, sabiendo el período de rotación T, se puede determinar Ω:

$$\Omega = \frac{2\pi}{T}.$$

La rotación se caracteriza por la dirección del eje de rotación y por la magnitud de la velocidad angular. Estas se pueden unir introduciendo el vector Ω de velocidad angular, el cual tiene la dirección del eje de giro y la mangitud de la velocidad angular. De los dos sentidos del eje de rotación, se ha convenido considerar que el vector de la velocidad angular tiene el sentido determinado por la llamada regla del sacacorchos, es decir, el sentido en que avanza el sacacorchos (de giro a derechas) que gira junto con el cuerpo sólido.
El análisis de los movimientos más simples del cuerpo sólido, de traslación y de rotación, es particularmente importante, porque cualquier movimiento del sólido se reduce a estos movimientos.



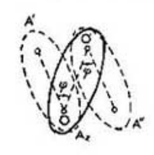


Fig 1.

Expliquemos esto en el ejemplo del cuerpo que se desplaza paralelamente a un plano. Veamos dos posiciones consecutivas del cuerpo A_1 y A_2 (fig. 1). De la posición A_1 a la A_2, el cuerpo se puede trasladar de la siguiente manera: en primer lugar, de la posición A_1 se traslada paralelamente a la A', de manera que un punto determinado O llegue a ocupar su posición final; haciendo después girar el cuerpo

alrededor del punto O un determinado ángulo φ, el cuerpo pasará a ocupar la posición final A_2.

Vemos que el desplazamiento total del cuerpo se compone de movimiento de traslación, que desplaza al cuerpo de la posición A_1 a la A', y de rotación alrededor del punto O, que definitivamente traslada al cuerpo a la posición A_2. Está claro que el punto O, en este caso, es completamente arbitrario. De la misma manera se podría haber hecho el desplazamiento paralelo desde la posición A_1 hasta la A'', en el cual, cualquier otro punto O', y no el O, ocupase su posición final y, después, girar el cuerpo alrededor del punto O' hasta que ocupe la posición A_2. Es esencial notar que en estos casos, el ángulo de rotación será el mismo que en el caso del giro alrededor del punto O mientras que la distancia recorrida por los puntos O y O' será diferente.

El ejemplo examinado demuestra, y en realidad esto es una regla general, que cualquier movimiento de un cuerpo sólido se puede representar como el conjunto del movimiento de traslación de todo el cuerpo a la velocidad de un punto O cualquiera, y de rotación alrededor del eje que pasa por este punto. En este caso, la velocidad de translación (que designaremos por $\boldsymbol{V}$) depende del punto que se haya elegido como básico; mientras que la velocidad angular $\boldsymbol{\Omega}$ no depende de esta elección: cualquiera que sea la elección del punto O, el eje de rotación que pasa por el punto tendrá la misma dirección y la magnitud de la velocidad angular $\boldsymbol{\Omega}$ será la misma. En este sentido se puede decir que la velocidad angular $\boldsymbol{\Omega}$ tiene carácter «absoluto», es decir, se puede hablar de la velocidad angular de rotación de un cuerpo sólido sin indicar por qué punto precisamente pasa el eje de rotación. La velocidad de traslación, sin embargo, no posee este carácter «absoluto».

Generalmente, como punto «básico» O se elige el centro de masas del cuerpo. En este caso, la velocidad $\boldsymbol{V}$ de traslación es la de desplazamiento del centro de masas. Las ventajas de esta elección se aclaran en el siguiente párrafo.

Cada uno de los vectores $\boldsymbol{V}$ y $\boldsymbol{\Omega}$ viene determinado por los valores de sus tres componentes (con respecto a determinado sistema de coordenadas). Por eso sólo es necesario conocer seis magnitudes independientes para saber la velocidad de cualquier punto del sólido. Basándose en ello se dice que el sólido es un sistema mecánico con seis *grados de libertad*.

§ 26. Energía del cuerpo sólido en movimiento

La energía cinética del sólido con movimiento de traslación se determina fácilmente. Como todos los puntos del cuerpo, en este movimiento, tienen la misma velocidad, la energía cinética será simplemente

$$E_{\text{cin.}} = \frac{1}{2} MV^2,$$

donde V es la velocidad del cuerpo y M, su masa total. Esta es la misma expresión de la energía del punto material de masa M que se desplazara a la velocidad V. Está claro què el movimiento de traslación del sólido no se diferencia en nada del movimiento del punto material.

Determinemos ahora la energía cinética del cuerpo que gira. Para ello supongámoslo dividido en diferentes partes elementales tan pequeñas, que las podamos considerar puntos materiales en movimiento. Si m_i es la masa del elemento i y r_i su distancia hasta el eje de rotación, la velocidad será $v_i = r_i \Omega$, donde Ω es la velocidad angular del cuerpo. La energía cinética de este elemento es $\frac{1}{2} m_i v_i^2$ y sumando estas energías obtenemos la energía cinética del cuerpo:

$$E_{\text{cin.}} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 + \ldots =$$

$$= \frac{1}{2} \Omega^2 (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 + \ldots).$$

La suma entre paréntesis depende de la forma, dimensiones y distribución de las masas del cuerpo en cuestión, y también de la posición del eje de rotación. Esta magnitud, que caracteriza al cuerpo sólido y al eje de rotación elegido, se denomina *momento de inercia* del cuerpo con respecto al eje considerado. Designémoslo con la letra I:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 + \ldots$$

Si el cuerpo sólido es continuo, hay que dividirlo en un número infinito de partes infinitamente pequeñas; entonces, la suma de la fórmula anterior se sustituye por la integración. Indiquemos como ejemplo, que el momento de inercia de una esfera sólida, maciza (de masa M y radio R), con respecto al eje que pasa por su centro, es $I = \frac{2}{5} MR^2$; el momento de inercia de una barra delgada (de longitud l) con respecto al eje que pasa por el centro de la barra perpendicularmente a su longitud, es $I = \frac{1}{12} Ml^2$.

De este modo, la enegía cinética de un cuerpo en rotación puede expresarse de la siguiente manera:

$$E_{\text{cin.}} = \frac{I\Omega^2}{2}.$$

Esta expresión, formalmente se parece a la de la energía del mivimiento de traslación, diferenciándose en que, en lugar de la velocidad V, tenemos la velocidad angular Ω, y en lugar de la masa, el momento de inercia. En este caso tenemos el primer ejemplo en que, en la rotación, el momento de inercia desempeña un papel análogo al de la masa en el movimiento de traslación.

La energía cinética de un sólido cualquiera en movimiento se puede representar como la suma de las energías de traslación y de rotación, si en el modo de distinguir los dos movimientos del párrafo anterior, se elige el punto básico O en el centro de masas del cuerpo. Entonces el movimiento de rotación será el movimiento de los puntos del cuerpo con respecto a su centro de masas, consiguiendo así una analogía completa con la división del movimiento del sistema de las partículas en el movimiento del sistema como un todo y en el movimiento «interno» de las partículas con respecto al centro de masas, división estudiada en el § 12. Allí vimos que la energía del sistema también se dividía en las dos partes correspondientes. El papel de movimiento «interno» lo desempeña ahora la rotación del cuerpo alrededor del centro de masas. Por eso, para la energía cinética de un cuerpo cualquiera, en movimiento, tenemos que

$$E_{\text{cin.}} = \frac{MV^2}{2} + \frac{I_0\Omega^2}{2}.$$

El subíndice «O» del momento de inercia indica que se toma con respecto al eje que pasa por el centro de masas.

No obstante hay que observar que esta fórmula, así expuesta, solamente tiene sentido práctico real, si en el proceso del movimiento, el eje de rotación conserva una dirección constante en el cuerpo. En caso contrario, el momento de inercia debe tomarse en distintos instantes de tiempo con respecto a diferentes ejes, es decir, deja de ser una magnitud constante.

Veamos ahora un cuerpo sólido que gire alrededor de cierto eje Z que no pase por el centro de masas. La energía cinética de este movimiento será $E_{\text{cin}} =$

$=\frac{1}{2}I\Omega^2$, donde I es el momento de inercia con respecto al eje Z. Por otro lado, este movimiento se puede considerar como el conjunto de un movimiento de traslación de velocidad V del centro de masas y de un movimiento de rotación (con la misma velocidad angular Ω) alrededor del eje que pasa por el centro de masas paralelamente al eje Z. Si a es la distancia del centro de masas al eje Z, su velocidad será $V=a\Omega$. Por eso, la energía cinética del cuerpo se puede representar también de la siguiente manera:

$$E_{\text{cin.}}=\frac{MV^2}{2}+\frac{I_0\Omega^2}{2}=\frac{1}{2}(Ma^2+I_0)\Omega^2.$$

Comparando las dos expresiones hallamos que

$$I=I_0+Ma^2.$$

Esta fórmula relaciona el momento de inercia del cuerpo respecto de cualquier eje, con el momento de inercia respecto de otro eje paralelo al primero y que pasa por el centro de masas. Está claro que I siempre será mayor que I_0. En otras palabras, dada la dirección del eje, el valor mínimo del momento de inercia será el correspondiente al eje que pase por el centro de masas.

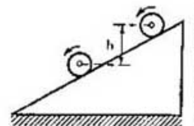
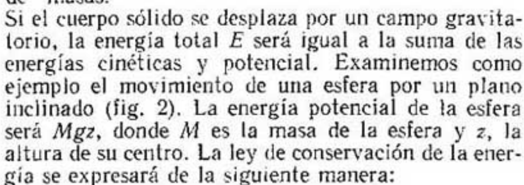


Fig. 2.



Si el cuerpo sólido se desplaza por un campo gravitatorio, la energía total E será igual a la suma de las energías cinéticas y potencial. Examinemos como ejemplo el movimiento de una esfera por un plano inclinado (fig. 2). La energía potencial de la esfera será Mgz, donde M es la masa de la esfera y z, la altura de su centro. La ley de conservación de la energía se expresará de la siguiente manera:

$$E=\frac{1}{2}MV^2+\frac{1}{2}I_0\Omega^2+Mgz=\text{const}.$$

Supondremos que la esfera rueda sin resbalar. Entonces la velocidad v del punto de contacto con el plano inclinado será igual a cero. Por otro lado, esta velocidad está compuesta de la velocidad V de traslación hacia abajo, según el plano, junto con la esfera considerada como un todo, y de la velocidad dirigida en sentido contrario (hacia arriba según el plano) del punto en su rotación alrededor del centro de la esfera. Esta última velocidad es igual a ΩR, donde R es el radio de la esfera. De la igualdad $v=V-\Omega R=0$, tenemos que

$$\Omega=\frac{V}{R}.$$

Colocando este valor en la expresión de la ley de conservación de la energía y considerando que, en el momento inicial de tiempo, la velocidad de la esfera era igual a cero, hallamos la velocidad del centro de masas de la esfera en el momento en que haya descendido la magnitud h:

$$V=\sqrt{\frac{2gh}{1+\frac{I_0}{MR^2}}}.$$

Esta velocidad, como era de esperar, es menor que la de la caída libre del punto material o que la del cuerpo sin rotación que cae desde la misma altura h, ya que la disminución de la energía potencial Mgh se ha invertido no solamente en el aumento de la energía cinética del movimiento de traslación, sino también en el aumento de la energía cinética de la rotación de la esfera.

§ 27. Momento de impulsión [1]

En el movimiento de rotación de un cuerpo, el momento de su impulsión desempeña un papel análogo al de la impulsión en el movimiento del punto material. En el caso más simple de un cuerpo que gire alrededor de un eje fijo, este papel lo desempeña la componente del momento a lo largo del eje (llamémosle eje Z).

Para calcular esta magnitud, dividamos el cuerpo en diferentes partes elementales, como al calcular la energía cinética. El momento de impulsión de un elemento aislado (el i) es $m_i\ [\boldsymbol{R}_i\boldsymbol{v}_i]$, donde $\boldsymbol{R}_i$ es el radio vector de este elemento contado a partir de cierto punto O del eje Z, con respecto al cual se determina el momento (fig. 3). Como cada punto del cuerpo se desplaza alrededor del eje de rotación según una circunferencia, la velocidad $\boldsymbol{v}_i$ será tangente a esta circunferencia.

Fig. 3.

Descompongamos el vector $\boldsymbol{R}_i$ en dos vectores, de los cuales uno estará dirigido a lo largo del eje, y el otro ($\boldsymbol{r}_i$), perpendicular al eje. Entonces, el producto $m_i[\boldsymbol{r}_i\boldsymbol{v}_i]$ nos dará precisamente la parte del momento de impulsión que va dirigida paralelamente al eje Z (recordamos que el producto vectorial de dos vectores

[1] Hemos creído conveniente conservar aquí el término «momento de impulsión», al que los autores dan preferencia, aunque en la literatura española es más frecuente el de «momento cinético», «momento de rotación» y «momento angular». (N. del T.)

es perpendicular al plano que pasa por estos vectores). Como los vectores $\boldsymbol{r}_i$ y $\boldsymbol{v}_i$ son perpendiculares entre sí (el radio de la circunferencia y la tangente a la misma), la magnitud del producto $[\boldsymbol{r}_i\boldsymbol{v}_i]$ es simplemente r_iv_i, donde r_i es la distancia del elemento m_i al eje de rotación. Por último, como $v_i=\Omega\, r_i$, llegamos a la conclusión de que la componente del momento de impulsión del elemento m_i según el eje de rotación es igual a $m_ir_i^2\Omega$. Sumando

$$m_1r_1^2\Omega+m_2r_2^2\Omega+\ldots,$$

obtenemos la proyección buscada L_Z del momento total de impulsión del cuerpo sobre el eje Z. Esta magnitud se denomina *momento de impulsión del cuerpo con respecto al eje dado.*

Sacando fuera del paréntesis al factor común Ω, entre paréntesis obtenemos una suma que coincide precisamente con la expresión del momento de inercia I. Así, definitivamente:

$$L_Z=I\Omega,$$

es decir, el momento angular del cuerpo es igual al producto de la velocidad angular por el momento de inercia del cuerpo con respecto al eje de rotación. Obsérvese la analogía de esta expresión con la de $m\boldsymbol{v}$ para la impulsión de la partícula, en que, en lugar de la velocidad $\boldsymbol{v}$, tenemos la velocidad angular, y el papel de la masa otra vez lo desempeña el momento de inercia.

Si sobre el cuerpo no actúan fuerzas externas, el momento angular del cuerpo permanece constante: el cuerpo gira «por inercia» a una velocidad angular constante Ω. En este caso, la constancia de Ω se desprende de la constancia de L_Z por considerar invariable al propio cuerpo en su giro, es decir, por la invariabilidad de su momento de inercia. Si la posición relativa de las partes del cuerpo (y, con ello, el momento de inercia) varía, en la rotación libre también variará la velocidad angular, de manera que el producto $I\Omega$ se conserve constante. Si, por ejemplo, sobre un taburete que gira con pequeño rozamiento, hay un hombre con pesas en las manos, al extender los brazos aumentará su momento de inercia, con lo cual disminuirá la velocidad angular de la rotación, puesto que el producto $I\Omega$ se ha de conservar constante.

§ 28. Ecuación del movimiento de un cuerpo que gira

La ecuación del movimiento del punto material relaciona, como sabemos, la velocidad de variación de su impulsión con la fuerza que actúa sobre el mismo (V. el § 7). El movimiento de traslación de un sólido se diferencia muy poco del punto material, y la ecuación de ese movimiento encerrará la misma relación entre la impulsión total del cuerpo $\boldsymbol{P}=M\boldsymbol{V}$ y la fuerza total $\boldsymbol{F}$ que actúa sobre el mismo:

$$\frac{d\boldsymbol{P}}{dt}=M\frac{d\boldsymbol{V}}{dt}=\boldsymbol{F}.$$

En el movimiento de rotación, un papel análogo lo desempeña la ecuación que relaciona la velocidad de variación del momento de impulsión del cuerpo con el momento de las fuerzas que actúan sobre el mismo. Aclaremos cómo es esta relación, teniendo en cuenta que otra vez nos limitaremos al simple caso de rotación del cuerpo alrededor de un eje fijo determinado (el eje Z).

El momento de impulsión del cuerpo con respecto al eje de rotación ya lo hemos determinado. Veamos ahora las fuerzas que actúan sobre el cuerpo. Está claro que las fuerzas paralelas al eje de rotación, pueden desplazar al cuerpo solamente a lo largo de este eje, pero no pueden causar la rotación del cuerpo. Por consiguiente podemos no prestar atención a estas fuerzas y considrear solamente las que están en el plano perpendicular al eje de rotación.

El momento K_z de tal fuerza $\boldsymbol{F}$ con respecto al eje Z vendrá dado por la magnitud del producto vectorial $[\boldsymbol{rF}]$, donde $\boldsymbol{r}$ es el vector distancia desde el eje hasta el punto de aplicación de la fuerza. Según la definición del producto vectorial tenemos que

$$K_Z=Fr\,\mathrm{sen}\,\theta,$$

donde θ es el ángulo entre $\boldsymbol{F}$ y $\boldsymbol{r}$ (en la fig. 4, el eje Z es perpendicular al plano del dibujo y pasa por el punto O; A es el punto de aplicación de la fuerza). Se puede escribir de otra manera:

$$K_Z=h_F F,$$

donde $h_F=r\,\mathrm{sen}\,\theta$ es el brazo de la fuerza con respecto al eje (la distancia desde el eje hasta la dirección de la fuerza).

Según la relación establecida en el § 15 entre la velocidad de variación del momento de impulsión y el

momento de las fuerzas que actúan, podemos escribir ahora la igualdad

$$\frac{dL_Z}{dt}=K_Z \quad \text{o} \quad I\frac{d\Omega}{dt}=K_Z.$$

Esta es *la ecuación del movimiento del cuerpo que gira*. La derivada $\frac{d\Omega}{dt}$ se puede denominar *aceleración angular*. Vemos que viene determinada por el momento de la fuerza que actúa sobre el cuerpo, de la misma manera que la aceleración del movimiento de traslación viene determinada por la propia fuerza.

Si sobre el cuerpo actúan varias fuerzas, por el signo K_Z entenderemos, claro está, la suma de los momentos de estas fuerzas. Con ello hay que tener en cuenta el origen vectorial de la magnitud K_Z y dotar de signos contrarios a los momentos de las fuerzas que tiendan a hacer girar el cuerpo en sentidos opuestos alrededor del eje. El signo positivo lo tendrán los momentos de las fuerzas que tiendan a hacer girar al cuerpo en el sentido en que se ha establecido contar el ángulo φ de rotación del cuerpo alrededor del eje (φ es el ángulo cuya derivada con respecto al tiempo es la velocidad angular de rotación del cuerpo:

$$\Omega=\frac{d\varphi}{dt}\Big).$$

Señalemos también que en el sólido, sin variar las propiedades del movimiento, se puede desplazar de cualquier manera el punto de aplicación de la fuerza a lo largo de la dirección en que actúa. Está claro que, en este desplazamiento, no varía el brazo de la fuerza y, por consiguiente, tampoco el momento.

La condición de equilibrio de un cuerpo que puede girar alrededor de un eje consiste, evidentemente, en la igualdad a cero de la suma de los momentos de las fuerzas que actúan sobre el mismo. Esta es la llamada *ley de equilibrio*. Un caso particular de esta ley es el conocido principio del brazo de palanca, que establece la condición de equilibrio de la barra que puede girar alrededor de uno de sus puntos.

Hay una relación sencilla entre el momento de la fuerza que actúa sobre el cuerpo y el trabajo realizado por la misma al hacerlo girar. El trabajo producido por la fuerza $\boldsymbol{F}$ al hacer girar el cuerpo alrededor de un eje un ángulo $d\varphi$ infinitamente pequeño (fig. 4), es igual al producto del desplazamiento $ds=rd\varphi$ del punto A de aplicación de la fuerza, por la compo-

nente $F_s = F$ sen θ de la fuerza según la dirección del movimiento

$$F_s ds = Fr \operatorname{sen}\theta \, d\varphi = K_Z \, d\varphi.$$

Vemos que el momento de la fuerza con respecto al eje coincide con el trabajo por unidad de desplazamiento angular realizado por la misma. Por otro lado, el trabajo invertido en el cuerpo es igual a la pérdida

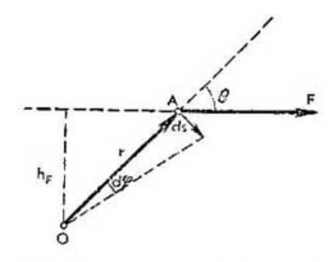


Fig. 4.

de la energía potencial de éste. Por consiguiente se puede escribir que $K_Z d\varphi = -dU$, de donde

$$K_Z = -\frac{dU}{d\varphi}.$$

Por consiguiente, el momento de la fuerza es igual a la derivada de la energía potencial con respecto al ángulo de giro del cuerpo alrededor del eje considerado, tomada con signo contrario. Observemos la analogia entre esta expresión y la fórmula $F = -\frac{dU}{dx}$, que relaciona la propia fuerza con la variación de la energía potencial, al desplazarse un punto material, o en el desplazamiento de traslación del cuerpo.

Es fácil convencerse de que la ecuación del movimiento del cuerpo que gira se halla, como era de esperar, en concordancia con la ley de conservación de la energía. La energía total del cuerpo es

$$E = \frac{I\Omega^2}{2} + U,$$

y su conservación viene expresada mediante la igualdad

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{I\Omega^2}{2} + U\right) = 0.$$

Según la regla de diferenciación de una función de función tenemos que

$$\frac{dU}{dt}=\frac{dU}{d\varphi}\frac{d\varphi}{dt}=-K_Z\Omega.$$

La derivada de $\frac{d}{dt}\Omega^2=2\Omega\frac{d\Omega}{dt}$. Poniendo estos valores en la expresión anterior y reduciendo el factor común Ω, obtenemos de nuevo la conocida ecuación $I\frac{d\Omega}{dt}=K_z$.

Al final del § 15 se dijo que hay relación entre la ley de conservación del momento de la impulsión de un sistema cerrado y la isotropía del espacio. El establecimiento de esta relación se reduce a la demostración de que la reducción a cero de la suma de los momentos de todas las fuerzas que actúan en el sistema, es una consecuencia de la invariabilidad de las propiedades del sistema cerrado en cualquier giro, considerado como un todo (es decir, como si el sistema fuese un cuerpo sólido). Si aplicamos la relación $\frac{dU}{d\varphi}=-K_z$ a la energía potencial interna del sistema, considerando que K_z es el momento total de las fuerzas que actúan sobre todas sus partículas, veremos que la condición de invariabilidad de la energía potencial al girar el sistema cerrado alrededor de cualquier eje, efectivamente expresa igualdad a cero del momento total de las fuerzas.

§ 29. Fuerza resultante

Si sobre un sólido actúan muchas fuerzas, el movimiento del cuerpo depende solamente de la suma de todas las fuerzas y de la suma de sus momentos. Esta circunstancia nos permite a veces sustituir el conjunto de todas las fuerzas que actúan sobre el cuerpo, por una fuerza, que en tal caso se denomina *resultante*. Está claro que, en magnitud y dirección, la fuerza resultante será igual a la suma de todas las fuerzas, y su punto de aplicación se ha de elegir de manera que su momento sea igual al momento total de todas las fuerzas. El caso más importante de este género es la composición de fuerzas paralelas. En particular, a este caso se refiere la composición de las fuerzas de la gravedad que actúan sobre distintas partes del cuerpo sólido. Determinemos en un cuerpo cualquiera el momento total de las fuerzas de la gravedad con respecto a un eje horizontal arbitrariamente elegido (eje Z en la

fig. 5). La fuerza de la gravedad que actúa sobre el elemento m_i del cuerpo es igual a $m_i g$, y su brazo es la coordenada x_i de este elemento. Por lo tanto, el momento total de todas las fuerzas es

$$K_Z = m_1 g x_1 + m_2 g x_2 + \dots$$

La magnitud de la fuerza resultante será igual al peso total del cuerpo $(m_1+m_2+\dots)\,g$, y si designamos la

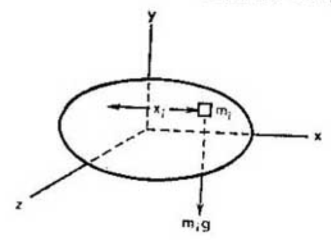


Fig. 5.

coordenada de su punto de aplicación por X, el mismo momento K_Z se escribirá así:

$$K_Z = (m_1 + m_2 + \dots)\,gX.$$

Igualando las dos expresiones hallamos que

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2 + \dots}{m_1 + m_2 + \dots}.$$

Pero esto es la coordenada x del centro de masas del cuerpo.

De esta manera vemos que todo el conjunto de fuerzas de la gravedad que actúan sobre un cuerpo se puede sustituir por una fuerza igual a su peso total y aplicada a su centro de masas. Debido a ello, el centro de masas del cuerpo frecuentemente se denomina *centro de gravedad*.

Un sistema de fuerzas paralelas no se puede reducir a una fuerza resultante, si la suma de las fuerzas es igual a cero. La acción de tal conjunto de fuerzas se puede reducir al denominado *par de fuerzas*: dos fuerzas de igual magnitud y de sentido opuesto. Es fácil comprender que la suma K_Z de los momentos de estas dos fuerzas con respecto a cualquier eje Z, perpendicular al plano de su acción, es la misma e igual al producto de la magnitud F por la distancia h entre las direcciones de ambas fuerzas (*brazo del par*):

$$K_Z = Fh.$$

La acción del par de fuerzas sobre el movimiento del cuerpo depende solamente de este llamado *momento del par*.

§ 30. Giroscopio

En el § 27 hallamos la proyección L_z del momento de impulsión del cuerpo sobre el eje de rotación. Para el cuerpo que gira alrededor de un eje fijo, es esencial solamente esta proyección del vector $\boldsymbol{L}$. Su simple relación de dependencia con respecto a la velocidad angular de rotación ($L_z = I\Omega$), conduce a que todo el movimiento tenga también un carácter sencillo. Si el eje de rotación no está fijo, hay que considerar todo el vector $\boldsymbol{L}$ en su dependencia del vector de la velocidad angular $\boldsymbol{\Omega}$. Pero esta dependencia es más compleja: las componentes del vector $\boldsymbol{L}$ son funciones lineales de las componentes de $\boldsymbol{\Omega}$, pero las direcciones de estos vectores, en general, son distintas. Esta circunstancia complica considerablemente el carácter del movimiento del cuerpo.

Veamos aquí solamente un ejemplo del movimiento del cuerpo de eje de rotación que se orienta libremente, el llamado *giroscopio*, es decir, un cuerpo de simetría axial que gira rápidamente alrededor de su eje geométrico.

En esta rotación, el vector $\boldsymbol{L}$ del momento (lo mismo que el vector $\boldsymbol{\Omega}$ de la velocidad angular) estará dirigido según el eje del cuerpo. Esto es evidente sin necesidad de calcularlo, simplemente por consideraciones simétricas: debido al movimiento de simetría axial, no hay ninguna otra dirección elegida en que pueda ser dirigido el vector $\boldsymbol{L}$.

Mientras sobre el giroscopio no actúe ninguna fuerza exterior, su eje conservará la misma dirección en el espacio: debido a la ley de conservación del momento, la dirección (y la magnitud) del vector $\boldsymbol{L}$ permanecerá invariable. Si al giroscopio le aplicamos fuerzas exteriores, su eje empezará a inclinarse. Este movimiento del giroscopio, que es precisamente el que nos interesa, se denomina *precesión*.

La variación de la dirección del eje del giroscopio representa un giro de éste con respecto a otro eje, de manera que el vector de la velocidad angular total ya no estará dirigido según el eje geométrico del cuerpo. Tampoco coincidirá en este caso con la dirección del mismo eje (ni con la dirección de $\boldsymbol{\Omega}$)

el vector del momento $\boldsymbol{L}$. No obstante, si la rotación fundamental del giroscopio es bastante rápida y las fuerzas exteriores no muy grandes, la velocidad de rotación del eje del giroscopio será relativamente pequeña y el vector Ω y, con él, el $\boldsymbol{L}$, casi coincidirán con la dirección del eje del giroscopio. Por eso, sabiendo cómo varía el vector $\boldsymbol{L}$, sabremos cómo se mueve aproximademente el eje del giroscopio. La variación del momento se determina mediante la ecuación

$$\frac{d\boldsymbol{L}}{dt}=\boldsymbol{K},$$

donde $\boldsymbol{K}$ es el momento de las fuerzas aplicadas al cuerpo.

Supongamos, por ejemplo, que a los extremos del eje del giroscopio (eje z en la fig. 6) se aplica un par de fuerzas F actuando en el plano yz. Entonces, el

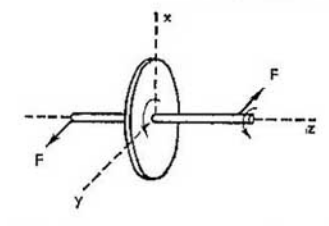


Fig. 6.

momento $\boldsymbol{K}$ del par estará dirigido según el eje x y en el mismo sentido estará dirigida la derivada $d\boldsymbol{L}/dt$. En otras palabras, el momento $\boldsymbol{L}$ y, con él, el eje del giroscopio se inclinarán hacia el lado del eje x.

De esta manera tenemos que la aplicación al giroscopio de una fuerza origina un giro de su eje en la dirección perpendicular a la de la fuerza.

Un ejemplo de giroscopio es el trompo o la peonza apoyado en un punto, el inferior. (En los razonamientos que siguen se ha despreciado el rozamiento del trompo en el punto de apoyo.) El trompo está solicitado por la fuerza de la gravedad, que es de sentido constante: vertical hacia abajo. Esta fuerza es igual al peso del trompo $P=Mg$ (M es la masa del cuerpo) y está aplicada en el centro de gravedad del trompo (punto C en la fig. 7). La magnitud de su momento con respecto al punto O de apoyo es $K=Pl$ sen θ (siendo l la distancia OC y θ, el ángulo entre el eje de la

peonza y la vertical) y la dirección es siempre perpendicular al plano que pasa por el eje del trompo y por la vertical. Bajo la acción de este momento, el vector $\boldsymbol{L}$ (y con él el eje del trompo) girará conservando constante su magnitud y el ángulo θ que forma con la vertical, es decir, describiendo un cono alrededor de esta dirección.

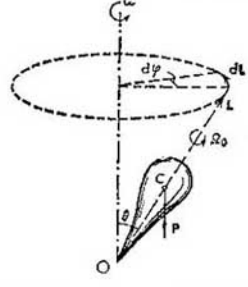


Fig. 7.

Es fácil determinar la velocidad angular de la precesión del trompo. Designémosla por ω para diferenciarla de la velocidad angular de la rotación propia del trompo alrededor de su eje, que designaremos por $\boldsymbol{\Omega}_0$.

En el intervalo de tiempo dt infinitamente pequeño, el vector $\boldsymbol{L}$ adquiere un incremento perpendicular a sí mismo $d\boldsymbol{L}=\boldsymbol{K}\,dt$, que se halla en el plano horizontal. Dividiéndolo por la magnitud de la proyección del vector $\boldsymbol{L}$ sobre este plano, obtenemos el ángulo $d\varphi$, que gira esta proyección en el tiempo dt:

$$d\varphi=\frac{K}{L\operatorname{sen}\theta}\,dt.$$

La derivada $d\varphi/dt$ es, evidentemente, la buscada velocidad angular de la precesión. De esta manera,

$$\omega=\frac{K}{L\operatorname{sen}\theta}.$$

Colocando aquí los valores $K=Mgl\operatorname{sen}\theta$ y $L=I\Omega_0$ (donde I es el momento de inercia del trompo con respecto a su eje), obtenemos definitivamente

$$\omega=\frac{Mgl}{I\Omega_0}.$$

Recordamos que la rotación del trompo se efectúa con

bastante rapidez. Ahora podemos puntualizar esta condición: debe efectuarse que $\Omega_0 \gg \omega$. Como

$$\frac{\omega}{\Omega_0} = \frac{Mgl}{I\Omega_0^2},$$

vemos que la condición indicada significa que la energía potencial del trompo en el campo de la gravedad ($Mg\,l \cos\theta$) debe ser pequeña en comparación con su energía cinética ($1/2\, I\Omega^2$).

§ 31. Fuerzas de inercia

Hasta ahora hemos estudiado el movimiento de los cuerpos con respecto a los sistemas inerciales de referencia. Solamente en el § 23 se ha hablado de un sistema de referencia que efectúa un movimiento de traslación acelerado (cohete que se desplaza con aceleración). Hemos comprobado que, desde el punto de vista del observador que se mueve junto con el cohete, el sistema de referencia acelerado (no inercial) se percibe como el surgimiento de un campo de fuerzas equivalente a un campo uniforme de gravedad. Estas fuerzas complementarias que surgen en los sistemas de referencia acelerados se denominan *fuerzas de inercia*. Su propiedad característica común es la proporcionalidad a la masa del cuerpo sobre que actúan. Precisamente esta propiedad las hace análogas a las fuerzas de gravitación.

Veamos ahora cómo transcurre el movimiento con respecto a un sistema de referencia giratorio y qué fuerzas de inercia aparecen aquí. Este sistema de referencia es, por ejemplo, la propia Tierra. Debido a la rotación diaria de la Tierra, el sistema de referencia ligado a ella, rigurosamente hablando, es acelerado, aunque las fuerzas de inercia que surgen son relativamente pequeñas por la lenta rotación de la Tierra.

Para simplificar supongamos que el sistema de referencia es un disco que gira uniformemente (a la velocidad angular de Ω) y veamos el movimiento más simple efectuado sobre el disco: el de una partícula que se desplaza uniformemente según el borde del disco. Designemos la velocidad de esta partícula con respecto al disco por $v_{ac.}$ (el subíndice «ac» indica que el sistema de referencia es acelerado). La velocidad de esta misma partícula con respecto al observador inmóvil (sistema de referencia inercial) v_i será igual, evidentemente, a la suma de $v_{ac.}$ y

de la velocidad de los puntos del borde del propio disco. Esta última es igual a Ωr, donde r es el radio del disco. Por eso,

$$v_i = v_{ac.} + \Omega r.$$

Es fácil determinar la aceleración w_i de la partícula con respecto al sistema de referencia inercial. Como la partícula se desplaza uniformemente según la circunferencia de radio r a la velocidad v_i, tendremos que

$$w_i = \frac{v_i^2}{r} = \frac{v_{ac.}^2}{r} + 2\Omega v_{ac.} + \Omega^2 r.$$

Miltiplicando esta aceleración por la masa m de la partícula, hallamos la fuerza F que actúa sobre la partícula en el sistema inercial de referencia,

$$F = mw_i.$$

Veamos ahora cómo considerará este movimiento el observador que se halla en el disco y que lo considera inmóvil. Para él, la partícula también se mueve uniformemente por la circunferencia de radio r, pero su velocidad es igual a $v_{ac.}$. Por eso, la aceleración de la partícula con respecto al disco será

$$w_{ac.} = \frac{v_{ac.}^2}{r}$$

y estará dirigida hacia el centro del disco. Considerando el disco inmóvil, el observador multiplicará $w_{ac.}$, por la masa de la partícula y dirá que este producto es la fuerza F_{ac}, que actúa sobre la partícula,

$$F_{ac.} = mw_{ac.}.$$

Observando que

$$w_{ac.} = w_i - 2\Omega v_{ac.} - \Omega^2 r,$$

y teniendo en cuenta que $mw_i = F$, obtenemos que

$$F_{ac.} = F - 2m\Omega v_{ac.} - m\Omega^2 r.$$

De esta manera vemos que, con respecto a un sistema de referencia giratorio sobre la partícula, además de la «verdadera» fuerza F, actuarán dos fuerzas complementarias: $-m\Omega^2 r$ y $-2m\Omega v_{ac.}$. La primera de estas fuerzas de inercia se denomina *centrífuga*, y la segunda, *fuerza de Coriolis*. Los signos negativos indican que, en el caso considerado, estas dos fuerzas están dirigidas en el sentido contrario adonde se halla el eje de rotación del disco.

La fuerza centrífuga no depende de la velocidad $v_{ac.}$, es decir, existe, incluso cuando la partícula está inmóvil con respecto al disco. Para la partícula que se halla a la distancia r del eje de rotación del sistema de referencia, esta fuerza siempre será igual a $m\Omega^2 r$ y estará dirigida según el radio y en sentido opuesto adonde se halla el eje de rotación.
Al introducir el concepto de fuerza centrífuga, podemos introducir también el de *energía centrífuga* como el de energía potencial de la partícula en el campo de las fuerzas centrífugas. Según la fórmula general que relaciona la fuerza con la energía potencial, tenemos que

$$-\frac{dU_{\text{centrif.}}}{dr}=m\Omega^2 r,$$

de donde

$$U_{\text{centrif}}=-\frac{m\Omega^2 r^2}{2}+\text{const}.$$

Es natural elegir la constante de integración igual a cero, es decir, considerar la energía potencial a partir del valor en el eje de rotación ($r=0$), donde la fuerza centrífuga es igual a cero.
La fuerza centrífuga puede alcanzar enormes valores en las centrifugadoras especiales. Pero en la Tierra es insignificante. La mayor está en el ecuador, donde, para la partícula de masa igual a 1 g, es

$$m\Omega^2 R=1\cdot\left(\frac{2\pi}{24\cdot 60\cdot 60}\right)^2\cdot 6{,}3\cdot 10^8 \text{ dinas}=3{,}3 \text{ dinas}$$

($R=6{,}3\cdot 10^8$ cm es el radio de la Tierra). Esta fuerza disminuye el peso del cuerpo en 3,3 dinas por cada gramo, o sea, aproximadamente en 0,3 % del peso del cuerpo.
La segunda fuerza de inercia, la fuerza de Coriolis, por su carácter se diferencia marcadamente de todas las fuerzas que hemos tratado hasta ahora. Solamente actúa sobre la partícula que se mueve con respecto al sistema de referencia considerado y depende de la velocidad de este movimiento. Al mismo tiempo, esta fuerza resulta que no depende de la posición de la partícula con respecto al sistema de referencia. En el ejemplo examinado más arriba, la magnitud de esta fuerza es $2m\Omega v_{ac.}$ y va dirigida desde el eje de giro del disco hacia fuera. Se puede demostrar que, en el caso general, la fuerza de inercia de Coriolis que actúa sobre una partícula que se desplaza a

cualquier velocidad $v_{ac.}$ con respecto a un sistema giratorio de referencia, cuya velocidad angular sea $\mathbf{\Omega}$, es igual a

$$2m\,[\boldsymbol{v}_{ac.}\boldsymbol{\Omega}].$$

En otras palabras, es perpendicular al eje de rotación y a la velocidad de la partícula y de magnitud igual a $2\,mv_{ac.}\Omega \operatorname{sen}\theta$, donde θ es el ángulo entre $\boldsymbol{v}_{ac.}$ y $\boldsymbol{\Omega}$. Al variar el sentido de la velocidad $\boldsymbol{v}_{ac}$, por el contrario, cambia también el sentido de la fuerza de Coriolis por el opuesto.
Como la fuerza de Coriolis siempre es perpendicular a la dirección del movimiento de la partícula, no realiza ningún trabajo con ella. En otras palabras, solamente desvía la dirección del movimiento de la partícula, pero no varía la magnitud de su velocidad.
Aunque la fuerza de Coriolis que actúa en la Tierra es generalmente muy pequeña, acarrea ciertos efectos específicos. Debido a esta fuerza, el cuerpo que cae libremente no lo hace exactamente según la vertical, sino que se desvía un poco hacia oriente. No obstante, esta desviación es muy insignificante. El cálculo demuestra, por ejemplo, que la desviación, al caer un cuerpo desde una altura de 100 m (a la latitud de 60°), es aproximadamente de 1 cm.
Con la fuerza de Coriolis está relacionado el comportamiento del *péndulo de Foucault*, que en su tiempo fue una de las demostraciones de la rotación de la Tierra. Si no existiera la fuerza de Coriolis, el plano de oscilación del péndulo que oscila junto a la superficie de la Tierra, permanecería invariable (con respecto a la Tierra). La acción de esta fuerza produce una rotación del plano de oscilación alrededor de la vertical a una velocidad angular igual a Ω sen φ, donde Ω es la velocidad angular de rotación de la Tierra y φ, la latitud del lugar de suspensión del péndulo.
La fuerza de Coriolis desempeña un papel importante en los fenómenos meteorológicos. Por ejemplo, los alisios, vientos que soplan de los trópicos al ecuador, si la Tierra no girase, deberían desplazarse estrictamente de norte a sur (en el hemisferio septentrional) o de sur a norte (en el meridional); pero debido a la acción de la fuerza de Coriolis se desvían hacia el occidente.

Capítulo IV

OSCILACIONES

§ 32. Movimiento armónico

En el § 13 hemos visto que el movimiento unidimensional de una partícula en un pozo de potencial es periódico, es decir, se repite a iguales intervalos de tiempo. Este intervalo de tiempo que tarda en volver a repetirse el movimiento, se denomina *período* del movimiento. Si T es el período del movimiento, en los instantes t y $t+T$, la partícula ocupa una misma posición y posee la misma velocidad.

La magnitud inversa del período se denomina *frecuencia*. La frecuencia, que designaremos por ν,

$$\nu=\frac{1}{T},$$

determina cuántas veces por segundo se repite el movimiento. Las dimensiones de esta magnitud, evidentemente, serán 1/s. La unidad de medición de la frecuencia correspondiente a un período de 1 s., se denomina hertz (Hz) o ciclo por segundo (c/s): 1 Hz$=1\ s^{-1}$.

Está claro que existe infinidad de clases de movimientos periódicos. Las funciones periódicas más sencillas son las trigonométricas del seno y del coseno. Por eso, el movimiento periódico más simple será el movimiento en que las coordenadas del punto material varíen según la ley

$$x=A\cos(\omega t+\alpha),$$

donde A, ω y α son determinadas magnitudes constantes. Este movimiento periódico se denomina *movimiento oscilatorio armónico*.

El sentido físico de las magnitudes A y ω es elemental. Como el período del coseno es igual a 2π, el período T del movimiento se relaciona con ω mediante la ecuación

$$T=\frac{2\pi}{\omega}.$$

De aquí se ve que ω se diferencia de la frecuencia ν en el factor 2π:

$$\omega=2\pi\nu.$$

La magnitud ω se denomina *frecuencia angular (circular)* o *pulsación*. En Física, para caracterizar las oscilaciones se utiliza generalmente esta magnitud y suele llamarse simplemente frecuencia.

Como el valor máximo del coseno es la unidad, el valor máximo de la coordenada x será A. Este valor máximo se denomina *amplitud* de la oscilación. La magnitud x varía entre los límites desde $-A$ hasta A.

El argumento del coseno, $\omega t+\alpha$, se denomina *fase* de la oscilación siendo α *la fase inicial* (en el momento $t=0$).

La velocidad de la partícula es

$$v=\frac{dx}{dt}=-A\omega\,\mathrm{sen}\,(\omega t+\alpha).$$

Vemos que la velocidad también varía según una ley armónica, pero que en lugar del coseno tenemos el seno. Escribiendo esta expresión de la forma siguiente

$$v=A\omega\cos\left(\omega t+\alpha+\frac{\pi}{2}\right),$$

podemos decir que la variación de la velocidad «adelanta (avanza) en fase» a la variación de la coordenada en la magnitud $\frac{\pi}{2}$. Mientras que la amplitud de la velocidad es igual a la del desplazamiento multiplicada por la frecuencia ω.

Determinemos ahora cuál debe ser la fuerza que actúa sobre la partícula, para que ésta efectúe un movimiento oscilatorio armónico. Para ello hallemos la aceleración de la partícula en este movimiento:

$$w=\frac{dv}{dt}=-A\,\omega^2\cos(\omega t+\alpha).$$

Esta magnitud varía según la misma ley que la coordenada de la partícula, pero con una diferencia π de fase. Multiplicando w por la masa de la partícula m y observando que $A\cos(\omega t+\alpha)=x$, nos da la siguiente expresión de la fuerza:

$$F=-m\omega^2x.$$

De esta manera, para que la partícula realice oscilaciones armónicas, la fuerza que actúa sobre ella, debe ser proporcional al desplazamiento de la partícula y debe estar dirigida en sentido opuesto a este desplazamiento. Un ejemplo simple es el siguiente: la fuerza que actúa sobre un cuerpo por parte de un resor-

te extendido (contraído) es proporcional al alargamiento (o contracción) de éste y siempre estará dirigida de manera que el resorte tienda a recobrar su longitud normal. Esta fuerza se denomina fuerza *de restitución o recuperadora.*

Esta dependencia de la fuerza con respecto a la posición de una partícula de esta naturaleza, se encuentra frecuentemente en los problemas físicos. Si cualquier cuerpo se halla en una posición de equilibrio estable (supongamos que sea en el punto $x=0$) y lo desplazamos un poco de esta posición a uno u otro lado, surge una furza F que tiende a restituir el cuerpo a su posición de equilibrio. Como función de la posición x del cuerpo, la fuerza $F=F(x)$ se representará por cierta curva que corte el origen de coordenadas: en el punto $x=0$, la fuerza $F=0$, y a ambos lados de este punto, la fuerza tendrá signos opuestos. En un pequeño intervalo de valores x, esta curva puede representarse aproximadamente como un segmento de recta, de modo que la fuerza resulte proporcional a la magnitud del desplazamiento x. Así, si el cuerpo ha sufrido una pequeña desviación con respecto a la posición de equilibrio y después se le ha dejado a su libre albedrío, al volver a la posición de equilibrio se produce un movimiento de oscilación armónica.

Los movimientos en que el cuerpo se desplaza poco con respecto a la posición de equilibrio, se denominan *oscilaciones pequeñas*. Como se ve, estas pequeñas oscilaciones son movimientos armónicos. La frecuencia de estas oscilaciones viene determinada por la rigidez de fijación del cuerpo, la cual caracteriza la relación entre la fuerza y el desplazamiento. Si la fuerza se relaciona con el desplazamiento mediante la relación

$$F = -kx,$$

donde k es un coeficiente denominado *rigidez*, comparando esta expresión con la de la fuerza del movimiento oscilatorio armónico, $F=-m\omega^2 x$, vemos que la frecuencia de la oscilación es

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}\,.$$

Recalquemos que la frecuencia resulta depender sólo de las propiedades del sistema oscilatorio (de la rigidez de fijación del cuerpo y de la masa del mismo), pero no de la amplitud de la oscilación. Un mismo cuerpo, realizando oscilaciones de diferente amplitud,

las hace con la misma frecuencia (oscilaciones isócronas). Esta es una propiedad muy importante de las oscilaciones pequeñas. Por el contrario, la amplitud de las oscilaciones no viene determinada por las propiedades del mismo sistema, sino por las condiciones iniciales de su movimiento, es decir, del «empujón» inicial que ha sacado al sistema del estado de equilibrio. Las oscilaciones de un sistema que después de recibir un impulso inicial se abandona a sí mismo, se denominan *oscilaciones propias.*

Es fácil hallar la energía potencial de la partícula oscilante, observando que

$$\frac{dU}{dx} = -F = kx.$$

De aquí que

$$U = \frac{kx^2}{2} + \text{const.}$$

Eligiendo la constante de manera que la energía potencial sea igual a cero en la posición de equilibrio ($x=0$), obtenemos definitivamente

$$U = \frac{kx^2}{2}.$$

es decir, la energía potencial es proporcional al cuadrado del desplazamiento de la partícula.

Sumando las energías potencial y cinética hallamos la energía total de la partícula oscilante

$$E = \frac{mv^2}{2} + \frac{kx^2}{2} = \frac{mA^2\omega^2}{2}\,\text{sen}^2(\omega t + \alpha) +$$
$$+ \frac{mA^2\omega^2}{2}\cos^2(\omega t + \alpha),$$

o sea,

$$E = \frac{mA^2\omega^2}{2}.$$

Por consiguiente, la energía total es proporcional al cuadrado de la amplitud de oscilación. Observemos que las energías cinética y potencial varían según $\text{sen}^2(\omega t+\alpha)$ y $\cos^2(\omega t+\alpha)$ respectivamente, así que, cuando una aumenta, la otra disminuye. En otras palabras, el proceso de la oscilación está relacionado con el paso periódico de la energía potencial a cinética y viceversa. El valor medio (por período de oscilación) de las energías potencial y cinética es el mismo e igual cada uno de ellos a $E/2$.

§ 33. Péndulo

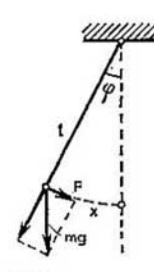


Fig. 1.

Como ejemplo de pequeñas oscilaciones veamos las del *péndulo simple*, punto material suspendido de un hilo en el campo de gravedad de la Tierra.

Desviemos el péndulo de la posición de equilibrio un ángulo φ y determinemos la fuerza que en este caso actúa sobre el péndulo. La fuerza total que actúa sobre el péndulo será mg, donde m es la masa del péndulo y g la aceleración de la gravedad. Descompongamos esta fuerza en dos (fig. 1): una a lo largo del hilo y la otra perpendicular al mismo. La primera compensa la tensión del hilo y la segunda origina el movimiento del péndulo. Esta componente será, sin duda,

$$F = -mg \operatorname{sen} \varphi.$$

En el caso de pequeñas oscilaciones, el ángulo φ es pequeño, y se puede considerar que sen φ es igual aproximadamente al propio ángulo φ, de manera que $F \approx -mg\varphi$. Observando que $l\varphi$ (donde l es la longitud del péndulo) es el camino x recorrido por el punto material, escribiremos

$$F = -\frac{mg}{l} x.$$

De aquí se ve que la rigidez, en el caso de pequeñas oscilaciones del péndulo, es $k = mg/l$. Por eso la frecuencia angular del péndulo será

$$\omega = \sqrt{\frac{g}{l}}.$$

El período de las oscilaciones del péndulo será

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}}.$$

Señalemos que la longitud del péndulo de periodo $T = 1$ s (para el valor estándar de la aceleración de la gravedad, V. la pág. 73) es $l = 24{,}8$ cm.

El período del péndulo en función de la longitud del mismo y de la aceleración de la fuerza de gravedad se puede determinar simplemente por las unidades dimensionales. Disponemos de las magnitudes m, l, g, que caracterizan al sistema mecánico considerado, cuyas dimensiones son

$$[m] = \text{g}, \quad [l] = \text{cm}, \quad [g] = \text{cm/s}^2.$$

El período T puede depender solamente de estas magnitudes. Como de todas estas magnitudes la dimensión

de g la contiene solamente m, mientras que la dimensión de la magnitud buscada $[T]$=s no contiene g, está claro que T no puede depender de m. De las dos magnitudes restantes, l y g, se puede excluir la dimensión cm (que T no contiene) haciendo l/g. Por último, extrayendo la raíz $\sqrt{l/g}$, obtenemos la magnitud de dimensión s. Hay que tener en cuenta que de los razonamientos indicados está claro que este es el único método de formar esta magnitud. Por eso podemos afirmar que el período T debe ser proporcional a $\sqrt{l/g}$. Claro está que con este método no se puede determinar el coeficiente de proporcionalidad.

Hasta ahora hemos hablado de oscilaciones pequeñas como oscilaciones de un punto material; pero los resultados obtenidos, en realidad, corresponden también a oscilaciones de sistemas más complejos.

Como ejemplo veamos las oscilaciones de un cuerpo sólido que, solicitado por la fuerza de la gravedad, pueda girar alrededor de un eje horizontal. Este cuerpo se denomina *péndulo compuesto* o *físico*.

En el § 28 hemos visto que las leyes del movimiento de un cuerpo que gira, formalmente no se diferencian de las leyes del movimiento del punto material, teniendo en cuenta que el papel de coordenada x lo desempeña el ángulo φ de rotación del cuerpo; el papel de la masa, el momento de inercia I (con respecto al eje de rotación), y en lugar de la fuerza F hay que hablar del momento de la fuerza K_Z.

En este caso, el momento de la fuerza de la gravedad con respecto al eje de rotación (de suspensión) es $K_Z=-mga$ sen φ, donde m es la masa del cuerpo; a, la distancia del centro de gravedad C al eje de rotación (que pasa por el punto O perpendicularmente al plano del dibujo de la fig. 2); φ, el ángulo de inclinación de la línea OC con respecto a la vertical; y el signo menos indica que el momento K_Z tiende a disminuir el ángulo φ. A pequeñas oscilaciones, el ángulo φ es pequeño, así que $K_Z \approx -mga\,\varphi$. Comparando esta expresión con la de la fuerza recuperadora, $F=-kx$, de las oscilaciones de un punto material, vemos que el papel de la rigidez k lo desempeña la magnitud mga. Por consiguiente, por analogía con la fórmula $\omega=\sqrt{k/m}$ se puede escribir la siguiente expresión de la frecuencia angular del péndulo compuesto:

$$\omega = \sqrt{\frac{mga}{I}}.$$

Comparando esta expresión con la fórmula de la frecuencia angular del péndulo simple ($\omega=\sqrt{g/l}$), vemos que las propiedades del movimiento del péndulo compuesto coinciden con las del movimiento del péndulo simple de longitud

$$l=\frac{I}{ma}.$$

Esta magnitud se denomina *longitud equivalente* del péndulo compuesto o longitud del péndulo (simple) sincrónico del (péndulo) compuesto.

Escribiendo $I=I_0+ma^2$ (donde I_0 es el momento de inercia del péndulo con respecto al eje horizontal que pasa por el centro de gravedad), representare-

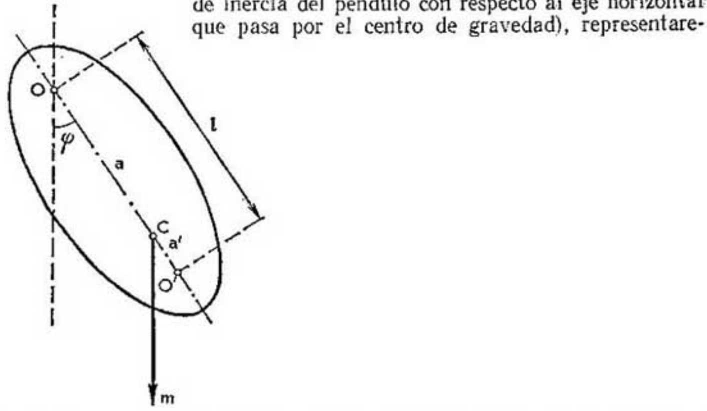


Fig. 2.

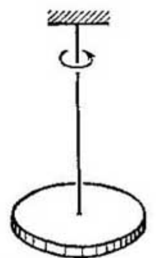
mos la longitud equivalente de la siguiente forma:

$$l=a+\frac{I_0}{ma}.$$

De esta expresión se puede sacar la interesante conclusión siguiente. Marquemos en la recta OC (fig. 2) el segmento $OO'=l$. Supongamos ahora que el péndulo se suspende del eje que pasa por O'. La longitud equivalente del péndulo obtenido de esta manera será

$$l'=a'+\frac{I_0}{ma'}.$$

Pero $a'=l-a=I_0/ma$, por consiguiente, $l'=l$. De esta manera tenemos que las longitudes equivalentes y, por lo tanto, los períodos de oscilación de los péndulos suspendidos de los ejes que se hallen entre sí a la distancia l, son iguales.


Fig. 3.

Veamos por último *el péndulo de torsión* (vibraciones torsionales u oscilaciones de torsión de un disco suspendido de un hilo elástico flexible a la torsión) (fig. 3). El momento de las fuerzas de elasticidad que surgen al torcer el hilo y que tienden a restituir el disco a la posición inicial, es proporcional al ángulo φ de torsión del disco: $K_Z=-k\varphi$, donde k es un coeficiente constante que depende de las propiedades del hilo. Si el momento de inercia del disco (con respecto a su centro) es igual a I_0, la frecuencia angular será

$$\omega=\sqrt{\frac{k}{I_0}}.$$

§ 34. Oscilaciones amortiguadas

Hasta ahora hemos estudiado el movimiento de los cuerpos (incluidas las oscilaciones) como si se realizasen sin obstáculo alguno. Sin embargo, si el movimiento se realiza en un medio cualquiera, éste ofrecerá cierta resistencia al movimiento, tendiendo a frenarlo. La interacción del cuerpo con el medio es un proceso complejo que, al fin y al cabo, se reduce a la transformación de la energía del cuerpo en movimiento, en calor, o, como se dice en Física, en *disipación de la energía*. Este proceso ya no es puramente mecánico y su estudio minucioso exige el auxilio de otras partes de la Física. Desde el punto de vista mecánico se puede describir introduciendo una fuerza complementaria que surge como resultado del propio movimiento y va dirigida en sentido opuesto al movimiento. Esta fuerza se denomina *fuerza de rozamiento*. A velocidades suficientemente pequeñas, esta fuerza es proporcional a la velocidad del cuerpo,

$$F_r=-bv,$$

donde b es una constante positiva que caracteriza la interacción del cuerpo con el medio, y el signo «menos» indica que la fuerza tiene sentido contrario al de la velocidad.

Aclaremos cómo influye el rozamiento en el movimiento oscilatorio. Para ello consideraremos que la fuerza de rozamiento es tan pequeña, que la pérdida de energía del cuerpo (durante un período de la oscilación) originada por ella es relativamente pequeña.

La pérdida de energía del cuerpo será el trabajo realizado por la fuerza de rozamiento. En el tiempo dt, este trabajo, y la pérdida de la energía dE, es igual al producto de la fuerza F_r por el desplazamiento del cuerpo, $dx=v\,dt$:

$$dE = F_r\,dx = -bv^2\,dt,$$

de donde

$$\frac{dE}{dt} = -bv^2 = -\frac{2b}{m}\frac{mv^2}{2}.$$

En nuestra suposición de que la fuerza de rozamiento es pequeña, podemos aplicar esta fórmula a la pérdida media de energía durante un período, sustituyendo también en este caso la energía cinética, $\frac{1}{2}mv^2$, por su valor medio. Pero en el § 32 hemos visto que el valor medio de la energía cinética de un cuerpo que oscila, es igual a la mitad de su energía total E. Por consiguiente se puede escribir

$$\frac{dE}{dt} = -2\gamma E,$$

donde $\gamma=b/2m$. Así vemos que la velocidad de disminución de la energía es proporcional a la propia energía.

Escribiendo esta relación de la siguiente manera

$$\frac{dE}{E} = d(\ln E) = -2\gamma\,dt,$$

hallamos que $\ln E=-2\gamma t+$ const, de donde, definitivamente,

$$E = E_0 e^{-2\gamma t},$$

donde E_0 es el valor de la energía en el momento inicial ($t=0$).

Así tenemos que la energía de la oscilación disminuye, debido al rozamiento, según una ley exponencial. Junto con la energía disminuye la amplitud de oscilación A. Como la energía es proporcional al cuadrado de la amplitud, tendremos que

$$A = A_0 e^{-\gamma t}.$$

La magnitud γ determina el grado de disminución de la amplitud y se denomina *constante* (factor o coeficiente) *de amortiguamiento*. En el tiempo $\tau=1/\gamma$, la amplitud disminuye e veces. Este tiempo se denomina (tiempo de) *duración* de las oscilaciones. La

suposición hecha más arriba de que la fuerza de rozamiento es pequeña, significa que τ se supone grande en comparación con el período $T=2\pi/\omega$ de oscilaciones, es decir, en este tiempo se produce un gran número, $n=\tau/T$, de oscilaciones. La magnitud inversa de n, se denomina *decremento o decrecimiento logarítmico* de la oscilación.

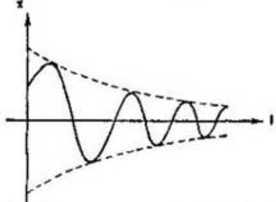


Fig. 4.

En la fig. 4 se representa el gráfico de la dependencia del desplazamiento con respecto al tiempo de las oscilaciones amortiguadas

$$x = A\cos(\omega t+\alpha) = A_0 e^{-\gamma t}\cos(\omega t+\alpha).$$

La línea de trazos representa el amortiguamiento de la amplitud.

El rozamiento también influye en la frecuencia de las oscilaciones, puesto que al frenar el movimiento, aumenta el período, es decir, disminuye la frecuencia de las oscilaciones. Sin embargo, si el rozamiento es pequeño, esta variación es muy pequeña (por eso arriba no la hemos tenido en cuenta). Se puede demostrar que la variación relativa de la frecuencia es proporcional al cuadrado de la pequeña relación γ/ω. Y viceversa, si el rozamiento es grande, el movimiento se frena de manera tan considerable, que el amortiguamiento se produce sin oscilación, y, como se dice, hay sobreamortiguamiento o que el amortiguamiento es *aperiódico*.

§ 35. Oscilaciones forzadas

En todo sistema oscilatorio real siempre se producen unos u otros procesos de rozamiento. Por eso, las oscilaciones libres que surgen en el sistema bajo la acción de la impulsión inicial, se amortiguan con el tiempo.

Para producir en un sistema oscilaciones no amortiguadas, hay que compensarle la pérdida de energía debida al rozamiento. Esta compensación se puede

realizar mediante fuentes externas (en relación con el sistema oscilatorio) de energía. El caso más simple es cuando sobre el sistema actúa una fuerza alterna externa $F_{ext.}$ que varía con el tiempo según la siguiente ley armónica

$$F_{ext.} = F_0 \cos \omega t$$

de frecuencia ω (para diferenciarla de esta frecuencia, designaremos la frecuencia angular de las oscilaciones propias por ω_0). Solicitadas por esta fuerza, en el sistema surgen oscilaciones al compás de la variación de la fuerza. Estas oscilaciones se denominan *forzadas*. En este caso, el movimiento del sistema representará, estrictamente hablando, una superposición de ambas oscilaciones: propias, de frecuencia ω_0 y forzadas, de frecuencia ω.

Nosotros ya hemos estudiado las oscilaciones libres. Veamos ahora las oscilaciones forzadas y determinemos su amplitud. Escribamos estas oscilaciones de la siguiente manera

$$x = B \cos (\omega t - \beta),$$

donde B es la amplitud y β, un desfase, por ahora desconocido, entre la fuerza externa, denominada fuerza impulsante, y las oscilaciones originadas por la misma. Hemos escrito β con el signo menos, es decir, como retardo en fase, porque, como veremos más abajo, así es efectivamente.

La aceleración w del cuerpo que realiza oscilaciones forzadas, viene determinada por la acción simultánea de tres fuerzas: fuerza recuperadora, $-kx$; fuerza externa, F_{ext}; y fuerza de rozamiento $F_r = -bv$. Por eso,

$$mw = -kx - bv + F_{ext.}.$$

Dividiendo esta ecuación por la masa m, recordando que $k/m = \omega_0^2$, y designando de nuevo $b/m = 2\gamma$, la escribiremos así:

$$w = -\omega_0^2 x - 2\gamma v + \frac{1}{m} F_{ext.}.$$

Utilicemos ahora un método gráfico muy cómodo de representación de las oscilaciones basado en que la magnitud $x = B \cos \varphi$ (donde φ es la fase de la oscilación) se puede considerar geométricamente (en un dibujo auxiliar, *diagrama vectorial*) como la proyección, sobre el eje horizontal, de un radio vector de

longitud B y que forma con el eje el ángulo φ. Para evitar incomprensiones subrayamos que estos «vectores» no tienen nada que ver con el concepto de vector como magnitud física.
Cada término de esta igualdad representa una magnitud que varía periódicamente con la misma frecuencia ω, pero con distintas diferencias de fase. Veamos, por ejemplo, el instante $t=0$, cuando la fase de la fuerza externa, $F_{\text{ext.}}=F_0 \cos \omega t$, es igual a cero, de manera que la magnitud $F_{\text{ext.}}/m$ se representa por

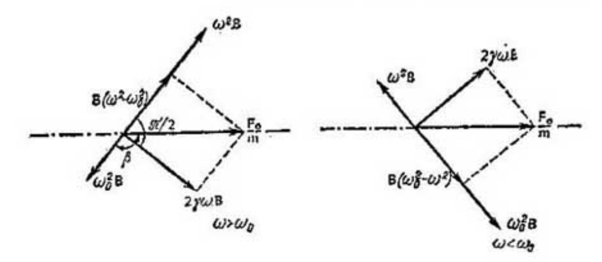


Fig. 5.

un vector horizontal de longitud F_0/m (fig. 5). La magnitud $\omega_0^2 x=\omega_0^2 B \cos(\omega t-\beta)$ oscilará con un retraso de fase de β, y se representará por un vector de longitud $\omega_0^2 B$, que ha girado un ángulo β (contra las agujas del reloj) con respecto al vector de la fuerza. La aceleración w (como hemos visto en el § 32) tiene una amplitud $\omega^2 B$ y es de signo contrario al de la coordenada x; por eso, en este gráfico se representa por un vector opuesto al x. Por último, la velocidad v tiene una amplitud ωB y adelanta a x en un ángulo $\pi/2$ de fase; la magnitud $2\gamma v$ se representa por un vector de longitud igual a $2\gamma\omega B$, perpendicular al vector x.
Según la igualdad

$$\frac{F_{\text{ext.}}}{m}=w+\omega_0^2 x+2\gamma v,$$

la oscilación de la magnitud $F_{\text{ext.}}/m$ debe coincidir con la suma de las oscilaciones de los tres términos de la derecha de la igualdad. En nuestro gráfico esto expresa que la suma de las proyecciones horizontales de los tres últimos vectores debe coincidir con F_0/m. Para ello, evidentemente, la suma vectorial de estos tres vectores debe ser igual al vector $F_{\text{ext.}}/m$. En el dibujo (en el cual se han representado por se-

parado los casos $\omega>\omega_0$ y $\omega<\omega_0$) se ve que esta igualdad se cumple, si

$$(2\gamma\omega B)^2+B^2(\omega^2-\omega_0^2)^2=\left(\frac{F_0}{m}\right)^2.$$

De donde hallamos la amplitud buscada de las oscilaciones

$$B=\frac{F_0/m}{\sqrt{(\omega^2-\omega_0^2)^2+4\gamma^2\omega^2}}.$$

De los mismos gráficos se puede determinar la diferencia de fase β. No vamos a exponer aquí las correspondientes expresiones y solamente señalaremos que el ángulo de retardo de las oscilaciones de x con respecto a la fuerza impulsante es agudo u obtuso, respectivamente, cuando $\omega<\omega_0$ u $\omega>\omega_0$.

Vemos que la amplitud de las oscilaciones forzadas es proporcional a la amplitud de la fuerza impulsante F_0 y depende considerablemente de la relación entre la frecuencia de esta fuerza, ω, y la frecuencia propia del sistema, ω_0. Si el amortiguamiento γ es pequeño, la amplitud de las oscilaciones alcanza el valor máximo aproximadamente cuando coinciden las frecuencias ω y ω_0, o sea, en la denominada *resonancia*. Este valor máximo es

$$B_{\text{máx.}}=\frac{F_0}{2m\omega_0\gamma}.$$

Este valor es inversamente proporcional a la constante de amortiguamiento γ. Por esta causa, en la resonancia no hay que despreciar el rozamiento del sistema, incluso si es muy pequeño.

Es interesante comparar el valor de $B_{\text{máx.}}$ con el desplazamiento que sufriría el cuerpo solicitado por una fuerza constante (estática) igual a F_0. Este desplazamiento (designémoslo por $B_{\text{est.}}$) se puede obtener de la fórmula general de B suponiendo que $\omega=0$: $B_{\text{est.}}=F_0/m\omega_0^2$. La relación entre el desplazamiento de resonancia y el estático es

$$\frac{B_{\text{máx}}}{B_{\text{est.}}}=\frac{\omega_0}{2\gamma}.$$

Así vemos que el aumento relativo de la amplitud de las oscilaciones en la resonancia (con respecto al desplazamiento estático) viene determinado por la relación entre la frecuencia de las oscilaciones pro-

pias y la constante de amortiguamiento. Para los sistemas de débil amortiguamiento esta relación puede ser muy grande. Esto explica el enorme valor del fenómeno de resonancia en la Física y en la técnica. Se utiliza ampliamente, si se quiere ampliar la oscilación, y se hace todo lo posible por evitarlo, si la resonancia puede originar un aumento indeseable de las oscilaciones.

El origen de la ampliación de resonancia de las oscilaciones se puede explicar, si prestamos atención a la correlación entre las fases de la fuerza impulsante $F_{ext.}$ y de la velocidad v. Si $\omega \neq \omega_0$, entre ellas hay determinada diferencia. Por eso, durante cierto intervalo de tiempo de cada período, la fuerza $E_{ext.}$ tiene sentido opuesto al de la velocidad, es decir,

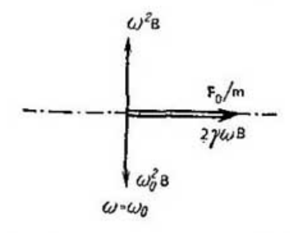


Fig. 6.

como tendiendo a frenar el movimiento, en lugar de acelerarlo. Mientras que en la resonancia, las fases de la fuerza y de la velocidad coinciden (V. el diagrama vectorial de la fig. 6), de manera que la fuerza siempre actúa en el sentido del movimiento «empujándolo» continuamente.

Cerca de la resonancia, es decir, cuando la diferencia $|\omega - \omega_0|$ es pequeña en comparación con la frecuencia de resonancia ω_0, la fórmula de la amplitud de las oscilaciones forzadas puede representarse de una manera más simple. Escribiendo en el numerador $\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega + \omega_0)(\omega - \omega_0)$, podemos sustituir la suma $\omega + \omega_0$ por su valor aproximado de $2\omega_0$, y ω por ω_0 en el término $4\gamma^2\omega^2$. Con lo cual obtenemos que

$$B = \frac{F_0}{2m\omega_0 \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}}.$$

Esta fórmula se puede escribir así:

$$B = \frac{B_{máx.}\gamma}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}},$$

donde $B_{\text{máx.}} = \frac{F_0}{2m\,\omega_0\gamma}$ es el valor máximo de la amplitud en la resonancia.

En la fig. 7 se representan las curvas de resonancia que corresponden a esta fórmula: amplitud de las oscilaciones en función de la frecuencia para diferentes valores de la constante de amortiguamiento γ (el eje de las ordenadas expresa la relación $B/B_{\text{máx.}}$). Mientras la magnitud absoluta de la diferencia $\omega - \omega_0$ es pequeña en comparación con γ, la amplitud B se diferencia poco del valor máximo. Una considerable disminución de la amplitud ocurre cuando $|\omega - \omega_0| \sim \gamma$. Basándose en ello se dice que la «anchura de banda» de la curva de resonancia es del orden de la magnitud de γ. Sin embargo, la altura máxima (a la F_0 dada) es inversamente proporcional a γ. Por eso, cuanto menor sea el amortiguamiento, más agudo será el máximo de resonancia y más alta y estrecha la curva de la misma.

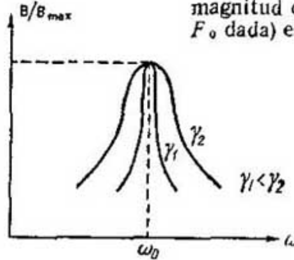


Fig. 7.

Más arriba hemos dicho que el movimiento de un sistema oscilatorio solicitado por una fuerza externa periódica, es una superposición de oscilaciones forzadas y propias. Si despreciamos por pequeño el amortiguamiento de las oscilaciones propias, tendremos una superposición de dos oscilaciones armónicas de frecuencias ω y ω_0 y amplitudes A y B. Cerca de la resonancia, las frecuencias ω y ω_0 tendrán valores aproximados, es decir, la diferencia $\Omega = |\omega - \omega_0|$ es pequeña en comparación con ω y ω_0. Aclaremos el carácter del movimiento resultante que se produce en este caso.

Para ello utilicemos el diagrama vectorial, en el que cada oscilación se representa por un vector, A y B en la fig. 8. Con el tiempo, a medida que varían las fases de las oscilaciones, estos vectores giran uniformemente a las velocidades angulares ω_0 y ω (en el transcurso de un período T, el vector realiza una

rotación completa, es decir, gira un ángulo 2π; su velocidad angular es $2\pi/T$, es decir, coincide con la frecuencia angular, pulsación, de la oscilación). La oscilación total viene representada por la suma geométrica de ambos vectores por el vector C. La

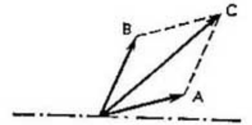


Fig. 8.

longitud de este vector, a diferencia de las de los vectores A y B, no será constante, sino que variará con el tiempo, ya que, debido a la diferencia de velocidades angulares ω_0 y ω, el ángulo entre los vectores A y B varía. Está claro que la variación de la longitud de C se verificará entre los límites desde $C_{max} = A + B$, cuando el sentido de los vectores coincide, hasta $C_{min} = |A - B|$, cuando los sentidos son opuestos. Esta variación se produce periódicamente a la frecuencia Ω (esta magnitud es igual a la velocidad angular de rotación relativa de los vectores A y B entre sí).

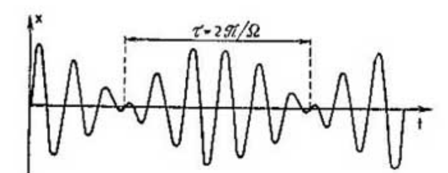


Fig. 9.

En el caso considerado de frecuencias ω_0 y ω de valores próximos, los vectores A y B giran rápidamente y, al mismo tiempo, lo hacen lentamente el uno con respecto al otro. En este caso, la variación del vector resultante C se puede considerar como una rotación uniforme a la misma frecuencia $\omega_0 \approx \omega$ (despreciando la diferencia entre ω_0 y ω) y, al mismo tiempo, con una lenta variación (a la frecuencia Ω) de su longitud. En otras palabras, el movimiento resultante representa una oscilación que varía lentamente la amplitud.

El fenómeno de variación periódica de la resultante de la amplitud, al superponer oscilaciones de fre-

cuencias de valor próximo, se denomina *pulsación*, y la magnitud Ω, frecuencia de pulsación o de batido. En la fig. 9 se representan las pulsaciones cuando $A=B$.

§ 36. Resonancia paramétrica

Las oscilaciones no amortiguadas pueden excitarse no sólo solicitadas por una fuerza periódica externa, sino también por una variación periódica de los parámetros del sistema oscilatorio. Esta excitación de las oscilaciones se denomina *resonancia paramétrica*. Como ejemplo podemos citar el balanceo en el columpio de una persona que regularmente se acuclilla y se levanta, variando periódicamente con ello la posición del centro de gravedad.

Para aclarar el mecanismo de esta excitación de las oscilaciones, recurramos a un ejemplo sencillo, al péndulo cuya longitud de la cuerda de suspensión a través de una polea, se puede variar tirando de ella o cediéndola (fig. 10). Supongamos que cada vez que pasa por la posición de equilibrio (vertical), la fuerza externa F tira del péndulo, desplazándolo a una pequeña altura a (pequeña en comparación con la longitud l del péndulo), y en cada posición extrema la cuerda desciende la misma distancia a. Por consiguiente, en cada período el péndulo se habrá alargado dos veces y otros tantas se habrá contraído; en otras palabras, la frecuencia de variación periódica del parámetro (longitud del péndulo) será dos veces mayor que la frecuencia de las oscilaciones propias. Como el alargamiento de la cuerda se efectúa en la posición inclinada del péndulo, la altura a que desciende será $a \cos \varphi_0$ (φ_0 es la amplitud de oscilación del péndulo), menor que la altura a a que se eleva cuando se tira de la cuerda. Por eso, a cada elevación y descenso de la cuerda, la fuerza externa que acciona la cuerda realiza un trabajo contra la fuerza de la gravedad igual a

Fig. 10.

$$mga\,(1-\cos\varphi_0)\approx\frac{1}{2}\,mga\,\varphi_0^2$$

(como el ángulo φ_0 se supone pequeño, el $\cos\varphi_0\approx\approx 1-\frac{\varphi_0^2}{2}$). Además, la fuerza externa F realiza un trabajo contra la fuerza centrífuga (que estira la cuerda) igual a $\frac{mv_0^2}{l}$ (v_0 es la velocidad máxi-

ma del péndulo) en la posición inferior del péndulo e igual a cero en las posiciones extremas del mismo (en estas posiciones, la velocidad del péndulo es igual a cero). Por consiguiente, el trabajo total de la fuerza externa por período de oscilación del péndulo es

$$A=2\left(\frac{1}{2}mga\varphi_0^2+\frac{mv_0^2}{l}a\right).$$

Pero $v_0=l\varphi_0\omega$, donde $\omega=\sqrt{\frac{g}{l}}$ es la frecuencia de las oscilaciones del péndulo; por eso

$$A=6\frac{a}{l}\frac{mv_0^2}{2}.$$

Vemos que el trabajo realizado por la fuerza externa del péndulo es positivo y proporcional a la energía de éste. Por eso, la energía del péndulo aumentará sistemáticamente obteniendo un pequeño incremento en cada período, proporcional a la propia energía y a la magnitud $\frac{a}{l}$.

En esto está la explicación de la resonancia paramétrica. La variación periódica de los parámetros de un sistema oscilatorio (de frecuencia doble que la propia del sistema) acarrea un aumento sistemático de la energía media E, siendo proporcional a E la velocidad de este aumento:

$$\frac{dE}{dt}=2\varkappa E,$$

donde $\varkappa$ es una constante (pequeña). Esta relación es de la misma clase que la de las oscilaciones amortiguadas, pero con la diferencia de que la derivada $\frac{dE}{dt}$ es positiva, y no negativa. Esto significa que la energía (y con ella la amplitud) de las oscilaciones aumenta exponencialmente con el tiempo.

En la realidad, claro está, siempre hay cierto rozamiento, que origina el amortiguamiento de las oscilaciones. Por eso, para que efectivamente haya una exsitación paramétrica, el coeficiente (factor) de amplificación $\varkappa$ debe ser superior a cierto valor mínimo, igual a la constante de amortiguamiento debido al rozamiento.

Hemos estudiado la excitación de las oscilaciones de un sistema solicitado por acciones externas periódicas. No obstante, hay sistemas oscilatorios en los que las oscilaciones se excitan a costa de un manan-

tial continuo de energía, y no por fuerzas periódicas. Este manantial compensa continuamente la pérdida de energía del sistema, pérdida que produce el amortiguamiento de las oscilaciones. Ejemplo de esta clase de sistema es el reloj mecánico, en el cual el manantial de energía es un resorte arrollado (cuerda) o pesa elevada.

Capítulo V

ESTRUCTURA DE LA MATERIA

§ 37. Atomos

Aquí no se intenta exponer minuciosamente las cuestiones de la Física atómica. Procuraremos exponer las nociones fundamentales de la estructura de la materia, imprescindibles para el estudio ulterior.

Como se sabe, todos los cuerpos constan de un pequeño número de sustancias simples, *elementos químicos*. La partícula más pequeña de cualquier elemento es *el átomo*.

Las masas de los átomos son muy pequeñas. Por eso es conveniente medirlas en unidades especiales, y no en gramos. Como tal unidad sería natural elegir la masa del átomo más ligero, la del hidrógeno. No obstante, como patrón de los pesos atómicos se utiliza el átomo de oxígeno, más cómodo para los fines químicos que el de hidrógeno. El átomo de oxígeno es aproximadamente 16 veces más pesado que el de hidrógeno, y como unidad de peso atómico se ha tomado la 1/16 parte de la masa del átomo de oxígeno (esta definición se concretará algo más en el § 38). La masa de cualquier elemento expresada en estas unidades se denomina *peso atómico* del elemento y se designa generalmente con la letra A. El peso atómico del hidrógeno es igual a 1,008.

La masa del átomo en gramos es proporcional al peso atómico. Por lo tanto será evidente que, si se toma un número de gramos de cualquier elemento igual al peso atómico, denominado *átomo-gramo* del elemento, el número de átomos contenido en esta cantidad de materia será el mismo para todos los elementos. Este número se denomina *número de Avogadro* y es

$$N_0 = 6{,}02 \cdot 10^{23}.$$

Está claro que la masa de un átomo de peso atómico A será

$$m_A = \frac{A}{N_0} = 1{,}66 \cdot 10^{-24} A \text{ g}.$$

Aunque el átomo es la menor partícula del elemento, posee una estructura compleja. El átomo consta de núcleo (*núcleo atómico*) relativamente pesado y car-

gado positivamente, y de *electrones*, partículas negativas mucho más ligeras que se mueven alrededor del núcleo formando las llamadas *capas electrónicas* del átomo. Los núcleos de los distintos átomos se diferencian entre sí; pero los electrones son absolutamente iguales.

La masa del electrón es tan pequeña en comparación con la del núcleo, que prácticamente toda la masa del átomo está concentrada en el núcleo. El núcleo más ligero es el del átomo de hidrógeno, llamado *protón*, que es aproximadamente 2000 veces (exactamente 1837 veces) más pesado que el electrón. En magnitud absoluta, la masa del electrón es

$$m = 9{,}11 \cdot 10^{-28}\ g.$$

Al mismo tiempo hay que señalar que el núcleo ocupa solamente una parte insignificante del volumen del átomo. Los radios de los átomos, es decir, los radios de las regiones alrededor del núcleo por las que se mueven los electrones, es del orden de 10^{-8} cm. Mientras que los radios de los núcleos son decenas de millares más pequeños, entre 10^{-13} y 10^{-12} cm. La magnitud absoluta de la carga del electrón es

$$e = 4{,}80 \cdot 10^{-10} \text{ unid. CGSE de carga} = 1{,}60 \cdot 10^{-19}\ C.$$

En muchos casos se suele operar con el producto de la carga del electrón por el número de Avogadro, es decir, con la carga de un «electrón gramo». Este producto se denomina *faraday* o *constante de Faraday*, y es

$$F = eN_0 = 9{,}65 \cdot 10^4\ C.$$

Desde el punto de vista eléctrico, el átomo en su totalidad es neutro: su carga total es igual a cero. En otras palabras, la carga positiva del núcleo se compensa exactamente con la carga negativa de los electrones que lo circundan. Esto significa que la carga del núcleo es múltiple de la carga del electrón. Se puede decir que la magnitud de la carga del electrón representa *una carga elemental*: la carga de todas las partículas existentes en la naturaleza es múltiple de la del electrón. Esto es una de las propiedades físicas fundamentales de la materia.

La carga del núcleo expresada en unidades de carga del electrón se denomina *número atómico* del elemento y generalmente se designa con la letra Z. Como la carga del núcleo viene exactamente compensada por la de los electrones, el número Z será al mismo tiempo el número de electrones de la capa electrónica del

átomo. Todas las propiedades de los átomos que se revelan en las condiciones habituales, vienen determinadas completamente por las capas electrónicas. A estas se refieren, por ejemplo, las propiedades químicas y ópticas de la materia. Por ello está claro que el número atómico representa la característica fundamental del átomo, que determina en alto grado sus propiedades. La disposición de los elementos en el sistema periódico de Mendeléyev es precisamente una distribución según el orden creciente de los números atómicos: el número atómico coincide con el número de orden de posición del elemento en esta tabla.

Las fuerzas de interacción que determinan la estructura del átomo, son fundamentalmente fuerzas de interacción eléctrica de los electrones con el núcleo y entre sí: los electrones son atraídos por el núcleo y se repelen entre sí. Otras fuerzas (las magnéticas) desempeñan en el átomo un papel secundario. La carga del núcleo y, por lo tanto, el campo eléctrico por el que se mueven los electrones, viene determinado por el número atómico, y en ello se revela una vez más el papel fundamental de este número en las propiedades del átomo.

En el átomo no desempeña en absoluto ningún papel la interacción gravitatoria. Efectivamente, la energía de interacción eléctrica, por ejemplo, entre dos electrones a la distancia r uno del otro, es e^2/r, mientras que la de la interacción gravitatoria es igual a Gm^2/r, siendo la relación de estas dos magnitudes

$$\frac{Gm^2}{e^2} = 2{,}3 \cdot 10^{-43}.$$

Este número es tan pequeño, que hablar de interacción gravitatoria no tiene ningún sentido.

Las propiedades de los átomos de ninguna manera se pueden describir con ayuda de la Mecánica clásica. Esta Mecánica ni siquiera puede explicar el propio hecho de la existencia del átomo como una formación estable, y no digamos ya la estructura del mismo. La Mecánica clásica resulta completamente inaplicable al movimiento de las partículas de masa tan pequeña como la de los electrones, y que tiene lugar en regiones tan pequeñas del espacio como las de las dimensiones del átomo. Los fenómenos atómicos se pueden comprender basándose solamente en las leyes de otra Mecánica, distinta por completo, la llamada Mecánica cuántica.

Bajo la influencia de unas u otras acciones exteriores, el átomo puede perder uno o más electrones de su capa electrónica. Entonces la partícula neutra se transforma en una partícula cargada, en un *ion* positivamente cargado. La energía que hay que invertir para extraer el primer electrón de la capa exterior del átomo se denomina *potencial de ionización* del átomo.

En los fenómenos atómicos, para medir la energía se utiliza una unidad especial, porque el ergio resultaría una unidad muy grande para estos fines. Esta unidad es la energía adquirida por un electrón al pasar por un campo eléctrico de diferencia de potencial igual a un voltio, y se denomina *electrón-voltio* (eV). Como el trabajo realizado por el campo eléctrico es igual al producto de la magnitud de la carga por la diferencia de potencial, y 1 voltio es la 1/300 parte de la unidad CGSE de potencial, el electrón-voltio será

$$1\ \text{eV} = 4{,}80 \cdot 10^{-10} \frac{1}{300}\ \text{ergios} = 1{,}60 \cdot 10^{-12}\ \text{ergios}.$$

El potencial de ionización del átomo también se mide en electrón-voltios. Este potencial varía entre los límites desde el potencial menor, igual a 3,89 eV para el átomo del cesio, hasta el mayor, igual a 24,6 eV para el átomo del helio. El potencial de ionización del átomo del hidrógeno es de 13,6 eV.

Si examinamos el potencial de ionización del átomo como una función del número atómico, veremos que esta función posee un carácter periódico específico. Aumenta de manera más o menos monótona en cada período de la tabla de Mendeléyev, alcanzando el valor máximo en el átomo del gas noble, decayendo después al principio del período siguiente. Esta es una de las principales revelaciones de las propiedades periódicas de los átomos, que ha dado a la tabla de los mismos la denominación de sistema periódico.

La magnitud del potencial de ionización caracteriza la energía de enlace de los electrones orbitales del átomo. Los electrones interiores, que se mueven por el interior de la capa del átomo, poseen una energía de enlace considerablemente mayor. La energía necesaria para extraer los electrones más profundos de la capa, alcanza, en los átomos pesados, la cifra de 10^4—10^5 eV.

Junto con los iones cargados positivamente puede haber iones atómicos negativos, es decir, iones en los cuales el atómo ha adquirido un electrón de más.

No obstante, no todos los átomos aislados, ni mucho menos, son capaces de formar un sistema estable al adquirir un electrón de más: no todos los átomos poseen la denominada *afinidad* electrónica. Solamente los átomos de los elementos del grupo de los halógenos (F, Cl, Br, I), el hidrógeno y los del grupo del oxígeno (O, S, Se, Te) pueden formar iones negativos. La afinidad electrónica de estos elementos es distinta: la mayor la poseen los halógenos, y la menor, el hidrógeno, donde la energía de enlace del ion negativo es aproximadamente de 0,1 eV.

Se ha establecido designar los iones con el símbolo del elemento químico con el signo + o — en la parte derecha superior, repetido tantas veces como cargas tenga el ion: H^+, Cl^-, etc. (en lugar de los signos + o — se utilizan puntos y comas: H˙, Cl′).

§ 38. Isótopos

Los núcleos atómicos son formaciones complejas que constan de muchas partículas. Estas partes componentes del núcleo son los protones, núcleo del átomo de hidrógeno, y los llamados *neutrones*, partículas de masa que casi coincide con la del protón, pero que se diferencia de éste por no poseer carga eléctrica. El número total de protones y neutrones del núcleo se denomina *número de masa*. Como la carga del núcleo la determinan los protones que contiene, al expresarla en cargas elementales e, será igual al número de protones; en otras palabras, el número de protones del núcleo coincide con el número atómico Z. El resto de las partículas del núcleo son los neutrones. Las partículas del núcleo se mantienen juntas debido a fuerzas específicas de naturaleza no eléctrica. Esta interacción es estremadamente elevada y la energía de enlace de las partículas del núcleo se mide en decenas de millones de electrón-voltios, es decir, es enorme en comparación con la de enlace de los electrones en el átomo. Por esta causa, en todos los fenómenos que no sean de origen atómico, los núcleos atómicos no sufren variación alguna interna y funcionan simplemente como partículas de masa y carga determinadas.

Ya se ha indicado que las propiedades del átomo vienen determinadas fundamentalmente por la carga del núcleo, mientras que la masa del mismo desempeña un papel relativamente secundario. Esta circunstancia se revela claramente en los átomos de igual número

atómico, pero de masas nucleares diferentes.
Resulta que los átomos de cada uno de los elementos químicos no son iguales: poseyendo el mismo número de electrones, pueden tener distintos núcleos, que se diferencian en la masa, siendo de igual carga. Esta variedad de un mismo elemento se denomina *isótopo*. Todos los isótopos del elemento considerado son químicamente idénticos y muy afines por sus propiedades físicas. El número de isótopos que hay en estado natural en los distintos elementos es diferente; varía desde uno (en el Be, F, Na, Al y otros) hasta diez en el estaño[1].
Los elementos con que operamos en la Tierra son mezclas de diferentes isótopos en determinadas proporciones. Generalmente, los pesos atómicos de los elementos químicos que figuran en la tabla, son los pesos atómicos medios de estas mezclas (que frecuentemente se denominan pesos atómicos químicos), y no los pesos atómicos exactos de determinado isótopo. Los pesos atómicos de los isótopos se acercan mucho a los números enteros, números de masa, diferenciándose de ellos en centésimas e incluso en milésimas de unidad, mientras que los pesos atómicos medios (químicos) pueden diferenciarse, claro está, de los números enteros en cualquier magnitud.
En relación con ello hay que puntualizar la definición expuesta en el párrafo anterior sobre la unidad de peso atómico como la 1/16 parte del peso atómico del oxígeno. El oxígeno tiene tres isótopos: O^{16}, O^{17} y O^{18} (el peso atómico, mejor dicho, el número de masa del isótopo se ha establecido indicarlo en forma de exponente del símbolo químico del elemento). El más difundido de estos isótopos es el O^{16}, mientras que los isótopos O^{17} y O^{18} están en las mezclas naturales solamente en cantidades de 0,04 y 0,2% respectivamente. Aunque estas cantidades son relativamente insignificantes, son valiosas en la determinación exacta de los pesos atómicos.
Se ha establecido determinar los pesos atómicos medios de las mezclas naturales de los isótopos comparándolos con el peso atómico del oxígeno natural, considerado igual exactamente a 16 (esta escala de pesos atómicos a veces se denomina química). Para deter-

---

[1] Para evitar incomprensiones subrayamos que aquí se habla solamente de los isótopos existentes en estado natural. Artificialmente se pueden obtener también otros isótopos, cuyos núcleos son inestables y se desintegran espontáneamente.

minar los pesos atómicos exactos de los distintos isótopos en la física nuclear, es natural partir del peso atómico de un isótopo determinado: se ha establecido considerar igual a 16 el peso atómico del isótopo O^{16}. La unidad de esta escala (que se denomina física) es 0,027% menor que la química.

La utilización de dos escalas de los pesos atómicos lleva consigo determinadas incomodidades. Debido a ello, en la actualidad se ha recomendado pasar a una nueva escala única, en la cual los pesos atómicos se determinarán con relación al peso atómico del isótopo C^{12} del carbono, tomado igual a 12. El paso a esta escala acarrea sólo insignificantes variaciones (un aumento de 0,0043%) de los pesos atómicos habituales, químicos.

El primer elemento del sistema periódico, el hidrógeno, posee dos isótopos naturales: junto al isótopo fundamental de peso atómico 1 hay otro isótopo de peso atómico igual a 2. En el hidrógeno natural hay solamente un átomo de H^2 por cada 6000 átomos H^1, aproximadamente. El isótopo «pesado» de hidrógeno generalmente se designa con un símbolo especial D y se denomina *deuterio*; el núcleo del átomo de este isótopo se denomina *deuterón*. Como la relación de las masas de los dos isótopos de hidrógeno es igual a 2, es decir, es relativamente elevada, la diferencia entre sus propiedades físicas es más considerable que en los isótopos de otros elementos, en los que la diferencia relativa de las masas de los átomos es mucho menor. Así, «el agua pesada», D_2O, en cuya composición entra el isótopo pesado del hidrógeno, se hiela a la temperatura de 3,8° C, en lugar de 0° C, y hierve a 101,4° C, en vez de 100° C.

Indiquemos, además, que el siguiente elemento, el helio, tiene también dos isótopos: He^3 y He^4. De ellos, el más corriente, el más extendido, es el isótopo He^4. Los átomos del He^3 se encuentran en el helio natural en una cantidad aproximada de un átomo por cada 10^6 de átomos de He^4. El isótopo He^3, no obstante, puede obtenerse artificialmente en grandes cantidades con los métodos de la física nuclear.

§ 39. Moléculas

Los átomos de los distintos elementos pueden unirse entre sí formando *moléculas*. Tanto las fuerzas de interacción entre los átomos que acarrean la formación de moléculas (esta interacción se denomina quí-

mica), como las que atúan en el propio átomo, tienen fundamentalmente origen eléctrico. Pero la formación de moléculas, lo mismo que la estructura de los átomos, pertenece a la categoría de los fenómenos cuánticos, que no se pueden explicar en la Mecánica clásica. Aquí solamente describiremos ciertas propiedades fundamentales de esta interacción, sin detenernos en su naturaleza.

La molécula más simple es la diatómica, que consta de dos átomos iguales o distintos. La interacción de los átomos que conduce a la formación de esta molécula, se caracteriza por una energía potencial, cuya

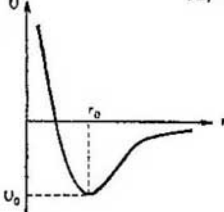


Fig. 1.

representación gráfica se da en la fig. 1. En este gráfico, la energía potencial U de interacción de los dos átomos se da en función de la distancia r entre los mismos (más exactamente, de la distancia entre los núcleos de los átomos). Esta función tiene un mínimo bastante profundo y marcado a cierto valor $r = r_0$. A distancias menores, la curva sube bruscamente; esta región corresponde a una fuerte repulsión de los átomos debido, principalmente, a las fuerzas de repulsión de Coulomb de los núcleos que se aproximan, mientras que a grandes distancias los átomos se atraen. La distancia r_0 corresponde a la posición mutua de equilibrio estable de los núcleos en la molécula. En realidad, los núcleos no ocupan rigurosamente estas posiciones, sino que realizan oscilaciones alrededor de ellas. No obstante, la amplitud de estas oscilaciones generalmente es muy pequeña. La profundidad U_0 del pozo de potencial caracteriza la solidez del enlace de los átomos en la molécula (estrictamente hablando, el valor exacto de *la energía de enlace* que habría que invertir para separar los átomos, se diferencia algo de U_0 debido a la energía de las oscilaciones de los núcleos).

Como ilustración, en la tabla se dan los valores de r_0 (en angströmes, 1 Å$=10^{-8}$ cm) y U_0 (en electrónvoltios) de algunas moléculas diatómicas.

Molécula	H_2	O_2	Cl_2	N_2
r_0	0,75	1,2	2,0	1,1
U_0	4,5	5,1	2,5	7,4

La molécula diatómica se puede representar como un halterio (pesa de gimnasia) de longitud r_0. Las moléculas pluriatómicas tienen una forma más compleja. En la fig. 2 se representan las posiciones de los núcleos de los átomos de algunas moléculas triatómicas (la distancia entre ellos se indica en angströmes). Unas moléculas de estas tienen forma de triángulo

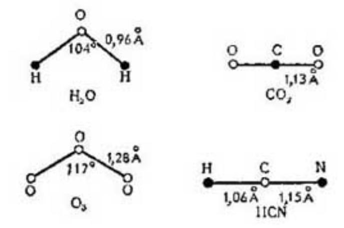


Fig. 2.

(las de agua, H_2O, ozono, O_3); en otras los átomos se sitúan a lo largo de una recta (las moléculas del bióxido de carbono, CO_2, del ácido cianhídrico, CNH). En el § 40 aduciremos unos cuantos ejemplos de moléculas más complejas.

Vemos que, en las moléculas, la distancia entre los núcleos es del orden de 10^{-8} cm, es decir, del mismo orden que las dimensiones de los propios átomos. En otras palablas, los átomos en las moléculas se han «pegado». Por eso, estrictamente hablando, en la molécula no se pueden deliminar las capas electrónicas de los distintos átomos. Aunque las regiones internas de las capas electrónicas, al unirse los átomos en moléculas, varían poco, el movimiento de los electrones orbitales puede variar considerablemente, y, en este caso, parece que los átomos «colectivizan» a estos electrones.

En algunas moléculas, las zonas exteriores de las capas electrónicas se rehacen de tal manera, que alrededor de unos núcleos hay, como término medio,

menos electrones, y, alrededor de otros, más electrones que los correspondientes a los átomos neutros; como si estas moléculas constasen de iones (por ejemplo, la molécula de ClK consta del ion positivo K^+ y del negativo Cl^-). En otros casos (por ejemplo, en los de H_2, O_2, ClH), los átomos de la molécula permanecen eléctricamente neutros, como término medio. No obstante, esta diferencia tiene sólo un carácter cuantitativo, y entre las dos situaciones extremas indicadas puede haber diferentes casos intermedios.
Una propiedad característica de la interacción química de los átomos es *la saturación*, con la cual, los átomos que se enlazan de esta manera, pierden la capacidad de hacerlo con otros átomos.
Las distintas moléculas también interaccionan entre sí debido a las fuerzas de *Van der Waals*. Esta interacción se diferencia de la de los átomos, que causa la formación de la molécula.
Hablando en general, la interacción de dos moléculas no se puede representar simplemente en forma de curva funcional $U=U(r)$, como se ha hecho arriba para los átomos, ya que la posición mutua de las moléculas se caracteriza por una mayor cantidad de parámetros: además de la distancia r entre las moléculas, también influye su orientación mutua. Pero si concebimos la interacción de las moléculas como una especie de interacción media en todas sus posibles orientaciones, también se puede representar en forma de una curva de éstas.
Esta curva se parece a la de interacción de los átomos en la molécula, en el sentido de que, a grandes distancias, las moléculas se atraen, y a pequeñas, se repelen. Las fuerzas de atracción entre las moléculas disminuyen rápidamente con el aumento de la distancia entre ellas. Con más rapidez aumentan las fuerzas de repulsión al acercarse las moléculas, de manera que éstas, al acercarse, se comportan como cuerpos sólidos impenetrables entre sí. La profundidad del mínimo de la curva de energía potencial intermolecular es muy pequeña, alcanzando décimas e, incluso, centésimas de electrón-voltio (V. el § 68), mientras que la profundidad del pozo de potencial de la curva de interacción química es de varios electrón-voltios. Otra diferencia considerable entre ambas clases de interacción consiste en que las fuerzas de Van der Waals, a diferencia de las químicas, no poseen la propiedad de saturación. La interacción molecular por las fuerzas de Van der Waals existe entre todas las moléculas,

de manera que si dos moléculas se aproximan debido a esta interacción, continúan atrayendo también a otras moléculas. Por eso, las fuerzas de atracción molecular no cuasan la formación de «moléculas gigantes», sino que sólo contribuyen a la tendencia general de todas las moléculas de acercarse entre si. Esta tendencia se realiza al pasar la sustancia a un estado condensado, líquido o sólido.

Capítulo VI

ESTUDIO DE LA SIMETRIA

§ 40. Simetría de las moléculas

La simetría desempeña en la Física un papel fundamental. Es una de las principales características cualitativas de uno u otro objeto físico y, en muchos casos, influye de manera decisiva en el carácter de los fenómenos que se producen en este objeto.

Nosotros empezaremos con el estudio de la simetría que puedan tener las moléculas por separado. En el estudio de la simetría se distinguen diferentes elementos, denominados *elementos de simetría*, los cuales pasamos a determinar inmediatamente. Se dice que una molécula posee un *eje de simetría* de orden n, si coincide consigo misma al girar alrededor de este eje un ángulo de $2\pi/n$, donde n es un número entero cualquiera: $n=2, 3, 4, \ldots$ (se ha convenido designar simbólicamente tal eje con la letra C y el subíndice n, C_n). Así, la posesión de un eje de simetría de segundo orden (C_2) significa que la molécula coincide consigo misma al realizar un giro de 180°; en otras palabras, además de cada uno de los átomos A, B, ..., la molécula posee otros átomos iguales A', B', ..., ubicados con respecto a los átomos A, B, ... y al eje, como se indica en la fig. 1. Si la molécula posee un eje de simetría de tercer orden, coincidirá consigo misma al girar un ángulo de 120° y 240°; en cuyo caso, por cada átomo A de la molécula, ésta tendrá otros dos átomos A' y A'' iguales al primero y dispuestos como se indica en la fig. 2.

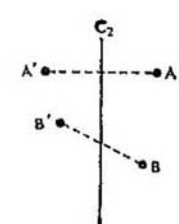


Fig. 1.

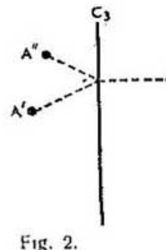
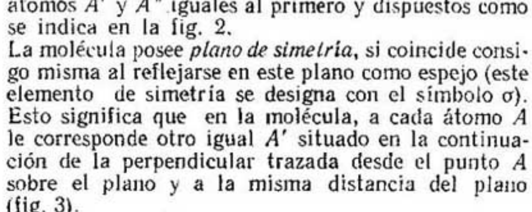


Fig. 2.



La molécula posee *plano de simetría*, si coincide consigo misma al reflejarse en este plano como espejo (este elemento de simetría se designa con el símbolo σ). Esto significa que en la molécula, a cada átomo A le corresponde otro igual A' situado en la continuación de la perpendicular trazada desde el punto A sobre el plano y a la misma distancia del plano (fig. 3).

Además de la reflexión especular en el plano, se puede introducir el concepto de «reflexión en un punto», que conduce a un nuevo elemento de simetría: *centro de simetría* (o *centro de inversión*). Este elemento se designa con el símbolo i. Si la molécula posee el centro

de simetría en cierto punto i (fig. 4), a cada átomo A le corresponderá otro átomo igual A' situado en la continuación de la recta trazada desde el punto A al i, siendo la distancia $A'\,i$ igual a la Ai.

Finalmente, el último tipo de elementos de simetría es el *eje de inversión* (*eje de rotación reflexiva, de giro*

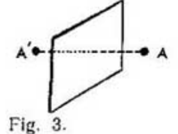


Fig. 3.

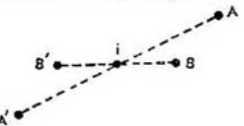


Fig. 4.

reflejo o giroides) *de orden n* (se representa con el símbolo S_n). La molécula posee esta simetría, si coincide consigo misma al girar alrededor de cierto eje un ángulo $2\pi/n$, reflejándose después en un plano perpendicular a este eje. El orden n del eje de inversión puede ser solamente un número par (si n es impar, por ejemplo, $n=3$, repitiendo la inversión 6 veces, se comprueba fácilmente que el eje S_3, en realidad, se ha reducido a la combinación de dos elementos de simetría independientes: un eje de simetría C_3 y un plano de simetría σ perpendicular al primero). Así, si una molécula posee un eje de inversión de 4° orden, a cada átomo A le corresponden tres átomos iguales al primero A', A'', A''', situados como se indica en la fig. 5. Está claro que la presencia de tal eje expresa la presencia también de un eje de simetría de orden dos veces inferior; en el caso considerado, del eje C_2.

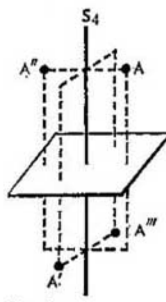
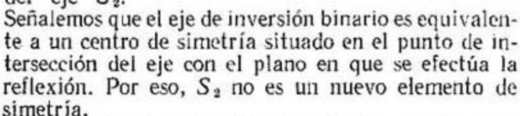


Fig. 5.



Señalemos que el eje de inversión binario es equivalente a un centro de simetría situado en el punto de intersección del eje con el plano en que se efectúa la reflexión. Por eso, S_2 no es un nuevo elemento de simetría.

Estos son los elementos de simetría de las moléculas. Veamos algunos ejemplos que demuestren cómo surgen las diferentes combinaciones de estos elementos determinativos de la simetría de la molécula.

La molécula de agua, H_2O, tiene la forma de un triángulo isósceles (fig. 6). Su simetría consta de un eje binario (altura del triángulo) y dos planos de simetría perpendiculares entre sí y que pasan por este eje. La molécula del amoníaco, NH_3, tiene la forma de una pirámide regular de base triangular (tetraedro) con el átomo N en el vértice y los átomos H en los ángulos de la base (hay que decir que esta pirámide es bastante

plana: su altura es aproximadamente 4 veces menor que la longitud de la arista de la base). Su simetría se compone de un eje vertical ternario (fig. 7) y tres planos de simetría que pasan por el eje y que forman entre sí ángulos de 60°; cada plano pasa por la altura y por uno de los átomos de H.

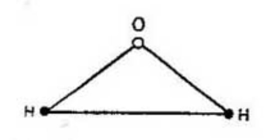


Fig. 6

N
H
H
H

Fig. 7.

Mayor número de elementos de simetría posee la molécula de benceno, C_6H_6, cuyos átomos están en un plano formando un hexágono regular (fig. 8). El plano de los átomos será, evidentemente, el plano de simetría de la molécula. Además, la molécula posee un eje de simetría senario, que pasa por el centro del hexágono perpendicularmente al plano; centro de simetría, que es el del hexágono; seis ejes binarios, tres de los cuales unen los átomos opuestos diametralmente y los otros tres dividen en dos partes iguales los lados opuestos del hexágono (en la fig. 8 se repre-

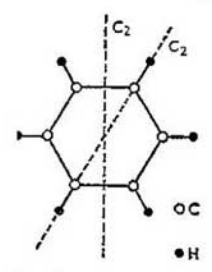


Fig. 8.

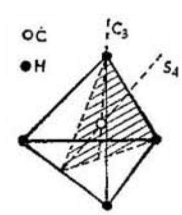


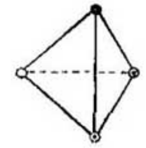
Fig. 9.

sentan estos ejes uno de cada clase), y, por último, seis planos trazados por estos ejes C_2 perpendicularmente al plano del dibujo nos dan seis planos de simetría. Veamos, además, la molécula del metano, CH_4, que es un tetraedro regular (figura de cuatro caras iguales formadas por triángulos equiláteros). Los átomos H se hallan en los cuatro vértices del tetraedro, y el C, en el centro del mismo (fig. 9). Esta molécula tiene 4

ejes ternarios de simetría y cada uno pasa por uno de los vértices y por el centro del tetraedro; tres ejes cuaternarios de inversión, que dividen en dos partes iguales las aristas opuestas del tetraedro, y, por último, seis planos de simetría y cada uno de ellos pasa por una de las aristas y por el punto medio de la opuesta (en la fig. 9 se muestra un elemento de simetría de cada una de estas clases).

§ 41. Enantiomorfismo

Este fenómeno está relacionado con cierta asimetría de la molécula. Si reflejamos una molécula bastante asimétrica en un cristal, obtendremos una molécula semejante a la primera; pero que no coincide con ella. Esto ocurre, por ejemplo, con la molécula CHClBrI obtenida sustituyendo tres átomos H de la molécula del metano, CH_4, por tres distintos átomos Cl, Br y I.



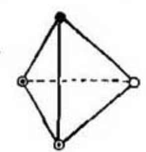


Fig. 10.

En la fig. 10 se representan dos moléculas de éstas, que se obtienen una de la otra por reflexión especular sobre el plano vertical (en la figura no se indican los átomos C). Está claro que estas moléculas no pueden coincidir entre sí mediante giro alguno, y, en este sentido, no son idénticas.

Tales moléculas semejantes entre sí, pero no idénticas, que se obtienen una de la otra por reflexión expecular, se denominan *enantiomorfos* o *estereoisómeros*. Uno de los enantiomorfos se denomina dextrógiro y el otro, levógiro.

No todas las moléculas, ni mucho menos, pueden poseer enantiomorfos (estereoisómeros). El tenerlos o no depende de la simetría de la molécula. Así, si la molécula posee aunque sólo sea un plano de simetría, su reflexión especular será idéntica a ella misma: se diferenciarán solamente en un giro en el espacio alrededor de determinado eje. Por eso, por ejemplo, no poseen enantiomorfos ni la propia molécula, muy simétrica, CH_4, ni tampoco la molécula CH_3Cl, que es mucho menos simétrica, ni incluso la

CH_2ClBr, que tiene un plano de simetría, aunque no más.
Tampoco tienen enantiomorfos las moléculas con centro de simetría o, en general, con cualquier eje de inversión.
Los enantiomorfos resultan completamente iguales casi en todas las propiedades físicas. La diferencia entre ellos se revela, en particular, en determinados fenómenos que surgen al atravesar la luz por las soluciones de estas sustancias (por esta causa, los enantiomorfos o estereoisómeros se denominan también *isómeros* o *estereoisómeros ópticos*).
La diferencia entre los enantiomorfos se revela sensiblemente al reaccionar con otras moléculas también asimétricas. La reacción entre enantiomorfos dextrógiros de ambas sustancias transcurre de la misma manera que la reacción entre los levógiros de las mismas; estos dos procesos se diferencian entre sí solamente por la reflexión especular y, por consiguiente, no pueden diferenciarse por las propiedades físicas. Lo mismo se tiene en la reacción del enantiomorfo dextrógiro con el levógiro y en la del levógiro con el dextrógiro, que transcurren de la misma manera. Sin embargo, el proceso de la reacción de los dos primeros casos se diferencia considerablemente del proceso de la reacción de los dos segundos casos. En ello reside la diferencia principal de los enantiomorfos entre sí.
Si en la reacción química entre dos sustancias simétricas (que no poseen enantiomorfos) se forman moléculas asimétricas, la reflexión especular no puede variar el producto de la reacción, ya que no varía las sustancias primitivas. Esto significa que, como resultado de la reacción, se obiene una mezcla de cantidades iguales de ambos enantiomorfos.

§ 42. Red cristalina

La propiedad fundamental de los cristales es la regularidad de la distribución de los átomos en ellos. Esta simetría de disposición interna de los átomos en los cristales, que no la simetría de la forma externa, es la que vamos a estudiar.
Se dice que el conjunto de los puntos en que están dispuestos los átomos (mejor dicho, los núcleos atómicos), es la *red cristalina*, y estos puntos se denominan *nudos* de la red. Al estudiar la simetría de la red, ésta se puede suponer ilimitada en el espacio, abstra-

yéndonos de los límites del cristal, los cuales no tienen nada que ver con la estructura de la red como tal.

La característica fundamental de la red cristalina es la periodicidad espacial de su estructura: como si el cristal constase de partes que se repiten. Con tres familias de planos paralelos se puede dividir la red cristalina en paralelepípedos exactamente iguales conteniendo la misma cantidad de átomos dispuestos de la misma manera. El cristal es el conjunto de estos paralelepípedos desplazados entre sí paralelamente, esto es, si la red cristalina como un todo se desplaza paralelamente a lo largo de una arista cualquiera del paralelepípedo, a una distancia igual a un múltiplo de la longitud de esta arista, la red cristalina coincidirá consigo misma. Estos desplazamientos se denominan *traslaciones*, y la simetría de la red correspondiente a estos desplazamientos se denomina *simetría de traslación*.

El paralelepípedo de volumen mínimo con cuya repetición se puede construir toda la red cristalina, se denomina *celdilla* o *paralelepípedo elemental* del cristal. Esta celdilla, sus dimensiones, forma y disposición de los átomos en ella, determina completamente la estructura del cristal. Las magnitudes y direcciones de las tres aristas de la celdilla elemental definen a tres vectores denominados *períodos de identidad, distancias nodales* o *intervalos de fila* de la red, y es la distancia mínima a que se puede desplazar para que coincida consigo misma.

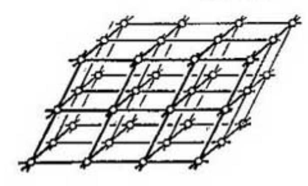


Fig. 11.

Si en un vértice (nudo) de una celdilla elemental cualquiera hay un átomo, evidentemente habrá esta misma clase de átomos en los demás vértices de esta celdilla y de las demás celdillas de la red. El conjunto de estos átomos iguales e igualmente distibuidos se denomina *red de Bravais* del cristal dado (fig. 11). Esta red representa, digamos, el esqueleto de la red cristalina, en el cual se plasma toda la simetría de traslación,

es decir, toda la periodicidad de la red. Todos sus átomos pueden hacerse coincidir entre sí mediante una u otra traslación de la red.

No hay que creer que los átomos de la red de Bravais comprenden absolutamente todos los átomos del cristal; es más, no es obligatorio que comprendan incluso todos los átomos de una misma clase. Aclaremos esta importante circunstancia con un ejemplo, en el que, para mayor claridad, consideraremos una red plana, que es más fácil de representar en el dibujo, y no la espacial, que es la que en realidad posee el cristal.

Sea una red de átomos iguales, que en la fig. 12, *a* se representan por puntos. Es fácil ver que, aunque

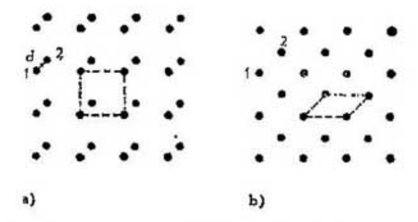


Fig. 12.

todos estos átomos son de la misma clase, en el sentido cristalográfico no tienen el mismo valor, es decir, no son *equivalentes*. Efectivamente, la igualdad de la disposición de todos los átomos de la red de Bravais significa que si un átomo cualquiera de la red tiene, a cierta distancia y en determinada dirección, un átomo vecino, los demás átomos de la red de Bravais tendrán también vecinos iguales en las mismas direcciones y a iguales distancias. En este sentido está claro que los puntos del tipo *1* de la fig. 12, *a* no se han dispuesto como los del tipo *2*. El punto *1* tiene el vecino *2* a la distancia *d*, pero el *2* no tiene vecino a esta misma distancia y en la misma dirección. Por eso, los puntos *1* y *2* no son equivalentes entre sí y no forman juntos ninguna red de Bravais. Los puntos de cada uno de estos tipos por separado forman redes de Bravais desplazadas entre sí a la distancia *d*.

Si desplazamos los átomos *2* al centro de los cuadrados formados por los puntos *1* (fig. 12, *b*), todos los átomos serán equivalentes: el átomo *2* tendrá un vecino *1* a la misma distancia (y en la misma dirección) a que el átomo *1* tiene el vecino *2*. En esta estructura,

todos los átomos juntos forman una red única de Bravais.

De lo dicho se deduce claramente que, en el caso general, el cristal es un conjunto de varias redes de Bravais introducidas una en otra. Cada una de ellas corresponde a determinada clase y disposición de los átomos, teniendo en cuenta que todas estas redes, consideradas simplemente como sistemas de puntos, son idénticas. Si todos los átomos de un cristal forman una red de Bravais, cada celdilla elemental contiene un átomo solamente. Así, en la fig. 12, *b*, cada celdilla (en la red plana es un paralelogramo) contiene un átomo, el *1* ó el *2*. En este sentido observemos que, al contar el número de átomos correspondientes a una celdilla, hay que considerarle solamente un vértice, mientras que los demás vértices se consideran pertenecientes a las celdillas vecinas.

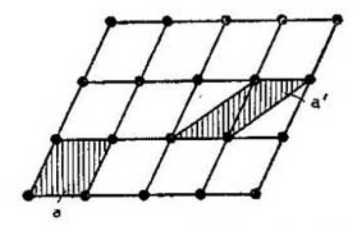


Fig. 13.

Si la red cristalina se compone de varias redes de Bravais, la celdilla elemental contendrá varios átomos, uno por cada red de Bravais. Así, en la red representada en la fig. 12, *a* la celdilla elemental contiene dos átomos: un átomo del tipo *1* y otro del tipo *2*.

La división del cristal en paralelepípedos fundamentales, celdillas elementales, no es unívoca. La celdilla elemental, en principio, se puede elegir de infinidad de maneras. Para aclarar esto recurramos de nuevo al dibujo que representa una red plana (fig. 13). Está claro que con la misma razón podemos considerar celdilla elemental el paralelogramo *a*, que el *a'*. A pesar de esta diversidad, lo importante es que la celdilla elemental, de cualquier modo que la elijamos, contendrá el mismo número de átomos y tendrá el mismo volumen (en la red plana, la misma superficie, ya que las áreas de los paralelogramos *a* y *a'*, de iguales base y altura, son iguales). Efectivamente, analicemos los átomos de una misma especie y dispo-

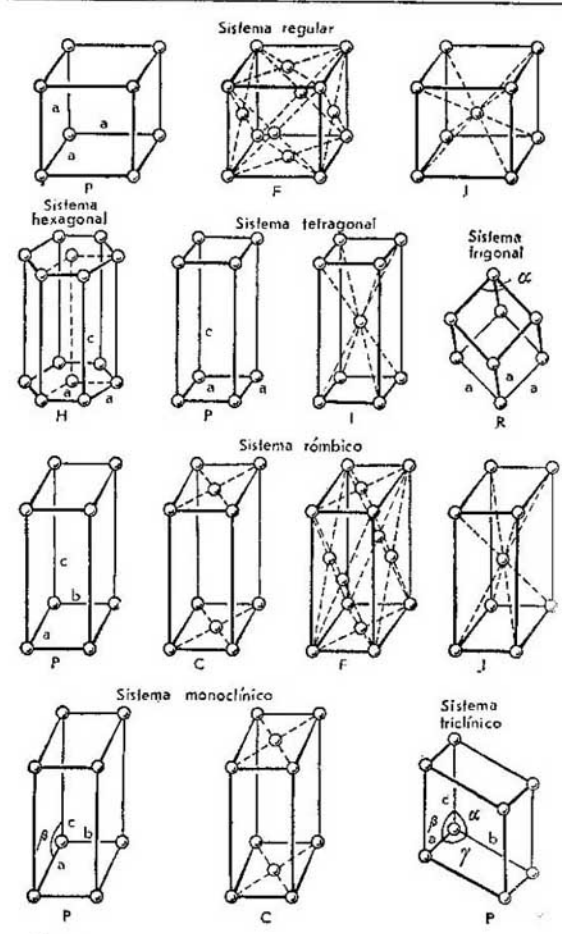
sición. De lo anterior está claro que en cada celdilla hay un átomo de éstos; por eso, el número de celdillas en un volumen V del cristal será igual al número N de estos átomos; por consiguiente, el volumen de una celdilla será $v=V/N$, independientemente del modo de elección.

§ 43. Sistemas cristalinos

La red de Bravais es una característica muy importante del cristal y la clasificación de los distintos grupos de simetría de los cristales se basa, ante todo, en la clasificación de los diferentes tipos de redes de Bravais. Todas las redes de Bravais tienen simetría de traslación. Pero, además de esta simetría, pueden poseer también los elementos de simetría de que se habló en el § 40, o sea, diferentes ejes y planos de simetría. Precisamente de esta simetría se habla en la clasificación que se expone a continuación.

Así, cada nudo de la red de Bravais es centro de simetría. Efectivamente, a cada átomo de la red le corresponde otro átomo situado en la recta que pasa por el nudo y el primer átomo de manera que la distancia de ambos átomos al nudo es la misma. Por eso, cualquier red de Bravais posee centro de simetría. Pero las redes de Bravais pueden tener simetrías mayores. Un cuerpo de dimensiones finitas, una molécula, en principio, puede poseer un eje de simetría de cualquier orden. En contraposición a ello, una estructura periódica, la red cristalina, solamente puede tener ejes de simetría de muy pocos órdenes: 2º, 3º, 4º y 6º. Efectivamente, en una red, un eje de simetría, por ejemplo, de 5º orden significaría que en la red se podría hallar un plano con nudos que formasen un pentágono regular. Pero esto es absurdo, ya que el plano se puede llenar sin espacios libres solamente con triángulos, cuadrados o hexágonos regulares. Para demostrar esto, veamos un punto cualquiera en un plano en el cual concurran las aristas de los polígonos que llenen este plano. Como se ha de llenar sin rendijas, el ángulo del polígono (ángulo entre dos lados vecinos) debe ser igual a una parte entera de 2π, es decir, debe ser igual $2\pi/p$, donde p es un número entero cualquiera. Por otra parte, se sabe que el ángulo de un polígono regular de n ángulos es igual a $\pi(n-2)/n$. Por eso

$$\frac{\pi(n-2)}{n}=\frac{2\pi}{p},$$



Sistema regular
a
a
a
P
F
J
Sistema hexagonal
c
a
a
H
Sistema tetragonal
c
a
a
P
I
Sistema trigonal
α
a
a
a
R
Sistema rómbico
c
b
a
P
C
F
J
Sistema monoclínico
β
c
b
a
P
C
Sistema triclínico
c
β
α
a
b
γ
P

Fig. 14.

de donde se ve que la magnitud

$$\frac{2n}{n-2}$$

debe ser un número entero. Pero esto tiene lugar solamente cuando $n=3,\ 4,\ 6$.

Así vemos que en las redes no puede haber, ni mucho menos, toda clase de simetrías. De aquí que haya solamente muy pocos grupos de simetría de las redes de Bravais. Estos grupos se denominan *sistemas cristalinos*. Expongámoslos aquí.

1. Sistema regular o cúbico. La red de Bravais más simétrica es la que posee la simetría del cubo (en lugar de enumerar los ejes y planos de simetría de la red, indicaremos simplemente la figura geométrica, en el caso dado, el cubo, que también posee la misma simetría).

Se obtiene esta red colocando los átomos en los vértices (nudos) de las celdillas cúbicas. Pero este no es el único modo de construir la red de Bravais de simetría del cubo. Está claro que no infringiremos la simetría del cubo, si colocamos un átomo en los centros de todas las celdillas cúbicas, ya que todos los átomos, los de los vértices y los de los centros de las celdillas cúbicas, tendrán igual disposición mutua, (tienen los mismos vecinos), es decir, pertenecen todos a una misma red de Bravais. Se puede construir también una red cúbica de Bravais añadiendo un átomo en los centros de cada una de las caras.

Así tenemos que hay tres diferentes redes de Bravais que se refieren al sistema cúbico. Estas redes se denominan respectivamente *simple* o *primitiva*, *de malla centrada* y *de caras centradas* (y se designan con los símbolos P, I y F). En la fig. 14 se indica la disposición de los átomos en las celdillas de estas redes. La celdilla cúbica de la red simple de Bravais es al mismo tiempo la celdilla elemental, mientras que las celdillas de las redes I y F no son elementales; cosa clara ya del simple hecho de que en estas celdillas hay más de un átomo. En la fig. 15 se representan (con líneas gruesas) las celdillas elementales de los tres tipos de redes cúbicas. En la celdilla cúbica de malla centrada hay dos átomos (por ejemplo, los átomos 1 y $1'$ de la fig. 15), y en la de caras centradas, cuatro átomos (los átomos 1, $1'$, $1''$ y $1'''$ del dibujo); los demás átomos hay que considerarlos de las celdillas vecinas. De esto se deduce que los volúmenes de las celdillas elementales de las redes de mallas centra-

das y de caras centradas son respectivamente iguales a $a^3/2$ y a $a^3/4$, donde a es la longitud de la arista del cubo fundamental.

La magnitud a, denominada *constante de la red*, es el único parámetro numérico que caracteriza a la red cúbica.

Las celdillas elementales de las redes de mallas centradas y de caras centradas poseen una forma que no tiene la simetría del cubo, que es propia de la red. En este sentido, la representación de la estructura del cristal

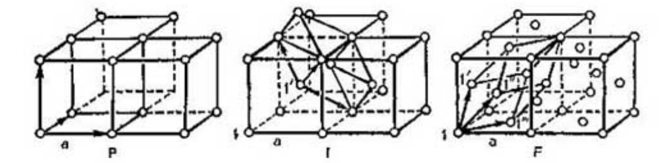
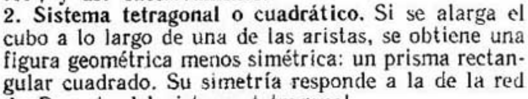


Fig. 15.

mediante celdillas, no revela tan claramente su simetría, como si la representáramos mediante celdillas cúbicas no elementales. Por eso, generalmente se caracteriza la disposición de los átomos en el cristal con relación a estas últimas celdillas. En este caso se utiliza un sistema de coordenadas rectangulares de ejes X, Y, Z a lo largo de las aristas de la celdilla cúbica, y como unidad de medición se toma la constante a. Así, el átomo que se halla en el centro del cubo, se caracteriza por tres coordenadas 1/2, 1/2 y 1/2; las coordenadas 1/2, 1/2 y 0 se refieren al átomo que se halla en el centro de la cara que coincide con el plano XY, y así sucesivamente.

2. Sistema tetragonal o cuadrático. Si se alarga el cubo a lo largo de una de las aristas, se obtiene una figura geométrica menos simétrica: un prisma rectangular cuadrado. Su simetría responde a la de la red de Bravais del sistema tetragonal.



Hay dos tipos de estas redes: simple y de malla centrada (las celdillas se representan también en la fig. 14). A primera vista parece que se podría construir una red de la misma simetría añadiendo a la celdilla simple un átomo en el centro de cada una de las bases del prisma (fig. 16). Pero es fácil ver que esta red se reduciría de nuevo a la red tetragonal simple de Bravais eligiendo sencillamente otra celdilla prismática cuadrada fundamental, es decir, no obtendríamos nada nuevo. Efectivamente, uniendo los átomos de los centros de las bases de dos celdillas vecinas con

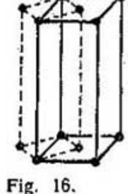


Fig. 16.

los de los vértices (como se indica en la fig. 16), obtendríamos un nuevo prisma que no se diferenciaría, por su simetría, del prisma primitivo, pero con átomos solamente en los vértices. Por una causa análoga no hay red tetragonal de Bravais de caras centradas, pues se reduciría a la de malla centrada. La red tetragonal se caracteriza por tener dos constantes: la longitud de la arista de la base, a, y la altura c de la celdilla prismática.

3. Sistema rómbico u ortorrómbico. Si estiramos el cubo a lo largo de dos de sus aristas, pero de diferente manera, obtenemos un paralelepípedo rectangular con aristas de tres longitudes distintas. La simetría de esta figura corresponde a la de la red del sistema rómbico.

Hay cuatro tipos de redes rómbicas de Bravais: simple, de malla centrada, de caras centradas y de bases centradas (la última se designa con el símbolo C). En la fig. 14, lo mismo que para los demás sistemas, se representan los paralelepípedos fundamentales de las redes rómbicas de forma correspondiente a toda la simetría del sistema. Estos paralelepípedos fundamentales también coinciden con la celdilla elemental solamente en el caso de la red simple de Bravais. Tres parámetros caracterizan la red rómbica: las longitudes a, b y c de las aristas de la celdilla prismática. Estas magnitudes se eligen como unidades de longitud de los tres ejes de coordenadas rectangulares dirigidos según las correspondientes aristas de la celdilla.

4. Sistema monoclínico. Este sistema posee una simetría inferior. La simetría corresponde a la de la figura que se obtiene de un paralelepípedo rectangular, si se le «inclina» en la dirección de una de las aristas. Esto es un paralelepípedo rectangular de base arbitraria. A este sistema pertenecen dos redes de Bravais (la P y la C de la fig. 14).

Cuatro parámetros caracterizan la red monoclínica: las longitudes a, b y c de las aristas de la celdilla y el ángulo β entre dos aristas (los demás ángulos son rectos). En este sistema, para determinar la posición de los átomos también se utiliza un sistema de coordenadas de ejes dirigidos según tres aristas de la celdilla. Este sistema de coordenadas ya no será rectangular, sino oblicuo.

5. Sistema triclínico. Este sistema corresponde a la simetría de un paralelepípedo oblicuo arbitrario. Esta es la simetría ínfima (solamente posee el centro

de simetría). A este sistema pertenece solamente un tipo de red de Bravais, el P, caracterizado por las longitudes a, b, c de tres aristas de la celdilla y los ángulos α, β, γ entre ellas.

Algo aislados se mantienen otros dos sistemas cristalinos más.

6. Sistema hexagonal. Las redes de este sistema poseen una simetría muy elevada, correspondiente a la del prisma rectangular hexagonal regular. La red de Bravais de este sistema (designada con el símbolo H) se puede realizar de una manera solamente: los nudos se hallan en los vértices de prismas hexagonales y en los centros de las bases hexagonales.

Dos parámetros determinan la red hexagonal: la longitud del lado de la base, a, y la altura c de la celdilla prismática. La celdilla elemental de esta red es un paralelepípedo de base romboidal (en la fig. 14 se indica con líneas de trazos). Las aristas de esta celdilla elemental (la altura c y dos lados a de la base con un ángulo de 120° entre ellos) se eligen como ejes de coordenadas para describir la posición de los átomos de la red.

7. Sistema trigonal o romboédrico. Este sistema corresponde a la simetría del romboedro, figura que se obtiene extendiendo o comprimiendo un cubo en la dirección de una de sus diagonales espaciales (sin variar la longitud de sus aristas). Todas las caras son rombos iguales. En la única red posible de Bravais de este sistema (símbolo R), los nudos se hallan en los vértices de romboedros. Dos parámetros caracterizan a esta red: la longitud a de las aristas de la celdilla y el ángulo α entre ellas (cuando $\alpha=90°$, el romboedro se transforma en cubo).

Aquí se termina la enumeración de las distintas redes de Bravais. Vemos que solamente hay siete grupos de simetrías de las redes de Bravais, siete sistemas cristalinos. A estos sistemas les corresponden 14 tipos diferentes de redes de Bravais.

Los sistemas cristalinos son la clasificación fundamental de los cristales y se indican en primer lugar al caracterizar las propiedades del cristal. Las frecuentes expresiones de «cristal hexagonal», «cristal cúbico», etc., utilizadas para abreviar, se deben entender como indicación al sistema cristalino a que pertenece (y no, por ejemplo, a la forma externa de uno u otro modelo).

Indiquemos también que los cristales de los sistemas trigonal, hexagonal y tetragonal (cuyas redes vienen

caracterizadas por dos parámetros) se denominan *monoaxiles*, y los de los sistemas triclínico, monoclínico y rómbico, *biaxiles*.

§ 44. Grupos espaciales

Las examinadas redes de Bravais son un conjunto de átomos equivalentes, es decir, de átomos iguales y dispuestos de igual manera. Se ha subrayado que la red de Bravais, hablando en general, no comprende todos los átomos del cristal, y la red real se puede representar como un conjunto de redes de Bravais introducidas una en otra. Aunque todas estas redes son idénticas, la simetría del conjunto, es decir, la del cristal real, puede diferenciarse considerablemente de la de una red de Bravais.

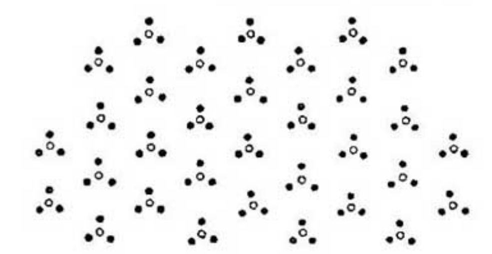


Fig. 17.

Ilustremos esta importante circunstancia con un ejemplo, recurriendo de nuevo, para mayor claridad, a la representación de la red plana. En la fig. 17, los circulitos en blanco representan los nudos de la red plana «hexagonal» de Bravais. Por cada nudo de esta red pasa (perpendicularmente al plano del dibujo) un eje senario de simetría. Supongamos que sobre esta red se superponen otras tres redes de la misma clase y cuyos nudos sean los circulitos negros de la fig. 17. Está claro que en la red real resultante obtenida, los ejes de simetría serán ternarios y no senarios. Así vemos que la complejidad de la red real conduce a una disminución de su simetría en comparación con la de la red de Bravais.
En las redes cristalinas reales hay que considerar también la posibilidad de que surjan elementos de simetría especiales, consistentes en combinaciones de rotaciones o reflexiones con traslaciones paralelas.

Estos nuevos elementos son los *ejes helicoidales o de tornillo* y *los planos de deslizamiento y reflexión*. La red poseerá un eje helicoidal de orden n, si coincide consigo misma al girar alrededor del eje un ángulo de $2\pi/n$, desplazándose al mismo tiempo a lo largo de este eje una distancia determinada. Para ilustrar esta simetría, en la fig. 18 se ha representado una cadena lineal de átomos (que suponemos infinita a ambos lados) que posee un eje helicoidal ternario. Esta estructura es periódica de período a: coincide consigo misma al realizar un giro de 120° alrededor del eje desplazándose al mismo tiempo a lo largo del eje a la distancia $a/3$. Si la red coincide consigo misma al reflejarla sobre cierto plano desplazándola al mismo tiempo a una distancia determinada según este mismo plano, se dice que la red posee un plano de deslizamiento y reflexión.

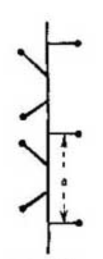


Fig. 18.

Así tenemos que el cristal real posee determinada simetría de traslación, caracterizada por el tipo de red de Bravais, y puede poseer, además, ejes de simetría simples y helicoidales, ejes de inversión y planos de simetría simples y de deslizamiento y reflexión. Todos estos elementos pueden unirse entre sí en distintas combinaciones.

El conjunto de todos los elementos de simetría de la red cristalina real se denomina *grupo espacial*. El grupo espacial determina de la manera más completa la simetría de la disposición de los átomos en el cristal, es decir, la simetría de su estructura interna. Resulta que existen en total 230 grupos espaciales distintos, que los determinó E. S. Fiódorov. Se ha establecido distribuir estos grupos por los sistemas cristalinos según la red de Bravais con que se realizan. Naturalmente no vamos a describir aquí todos los grupos espaciales; solamente indicaremos cómo se distribuyen por los diferentes sistemas:

Triclínico	2	Tetragonal	68
Monoclínico	13	Hexagonal	45
Rómbico	59	Regular	36
Trigonal	7		

En el § 41 se ha descrito el fenómeno de enantiomorfismo de las moléculas. Este fenómeno ocurre también en los cristales. Efectivamente, existen cristales cuyas redes son reflexiones especulares unas de otras y, al mismo tiempo, no pueden hacerse coincidir unas con otras mediante desplazamiento alguno en el

espacio. Como en las moléculas, el enantiomorfismo de los cristales puede ser posible sólo en los casos en que la red cristalina no posea ningún elemento de simetría que contenga reflexión en cualquier plano. Un ejemplo de esta clase de estructuras son los cristales del cuarzo corriente, que pertenecen al sistema trigonal (es la modificación del cuarzo que existe a temperaturas habituales).

§ 45. Clases cristalinas

Hay muchos fenómenos físicos en los que la estructura atómica de la materia no se revela directamente. Al estudiar estos fenómenos, la sustancia se puede considerar como un medio continuo, abstrayéndonos de su estructura interna. Estos fenómenos son, por ejemplo, la dilatación térmica de los cuerpos, las deformaciones de los cuerpos bajo la acción de fuerzas exteriores, etc. Las propiedades de la sustancia como medio continuo se denominan *propiedades macroscópicas.*

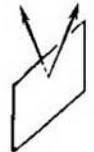
Las propiedades macroscópicas del cristal son diferentes en distintas direcciones. Por ejemplo, la propiedad de pasar la luz a través del cristal depende de la dirección del rayo; la dilatación térmica del cristal, hablando en general, es distinta en diferentes direcciones; la deformación del cristal depende de la orientación de las fuerzas externas, etc. El origen de esta dependencia de las propiedades respecto de la dirección es debido, evidentemente, a la estructura del cristal. Por ejemplo, está claro que la extensión de un cristal cúbico según la dirección paralela a las aristas de las celdillas de la red se efectuará de diferente manera que la extensión según la diagonal de estas celdillas.

La dependencia de las propiedades físicas del cuerpo respecto de la dirección se denomina *anisotropía.* Se puede decir que el cristal representa un medio anisótropo. En este sentido, los cristales se diferencian de los medios *isótropos* (líquidos y gases), cuyas propiedades son las mismas en todas las direcciones.

Aunque las propiedades del cristal son distintas en diferentes direcciones, hay que señalar que en determinadas direcciones pueden resultar iguales; estas direcciones serán equivalentes. Así, por ejemplo, si un cristal posee centro de simetría, a cada una de las direcciones le corresponderá otra dirección opuesta equivalente. Si el cristal posee plano de simetría, a cada dirección le corresponderá otra equivalente que

se obtenga de la primera mediante una reflexión especular en el plano de simetría (fig. 19), etc.

Está claro que «la simetría de las direcciones» del cristal, y con ello, la simetría de sus propiedades macroscópicas, la determinan los ejes y planos de simetría. En este caso, la simetría de traslación es insignificante, ya que el desplazamiento paralelo de la red no altera las direcciones de la misma; por eso, para las propiedades macroscópicas del cristal no es esencial qué red de Bravais posee éste precisamente (de entre las posibles del sistema dado). Desde este punto de vista es indiferente qué eje de simetría posee el cristal: simple o helicoidal, del orden dado se sobreentiende. De la misma manera no importa si el plano de simetría es simple o es de deslizamiento y reflexión.


Fig. 19.

Hay un número limitado, 32 precisamente, de posibles combinaciones de planos y ejes de simetría que pueden determinar la simetría de las direcciones del cristal. Estas combinaciones, tipos de simetría macroscópica del cristal como medio anisótropo, se denominan *clases cristalinas.*

De lo dicho se ve claramente la relación entre grupo espacial y clase del cristal. Esta última se obtiene del grupo espacial, si se ignoran en el grupo todas las traslaciones y no se distinguen los ejes simples y helicoidales, ni los planos simples y de deslizamiento. Las clases cristalinas, lo mismo que los grupos espaciales, se distribuyen por los distintos sistemas según la red de Bravais con que puedan realmente aparecer en los cristales. En este caso resulta que al sistema triclínico pertenecen 2 clases: al monoclínico, 3; al rómbico, 3; al tetragonal, 7; al regular, 5; al trigonal, 5, y al hexagonal, 7 (no obstante, hay que observar que todas las clases del sistema trigonal pueden realizarse tanto en la red trigonal como en la hexagonal de Bravais).

Entre las clases correspondientes al sistema dado de simetría, hay una clase que posee la simetría completa del sistema; las demás clases poseen una simetría inferior, es decir, tienen menos elementos de simetría que el sistema correspondiente.

Como ejemplo de relación entre las propiedades macroscópicas del cristal con la simetría, veamos la dilatación térmica del mismo.

Un cuerpo isótropo, líquido o gas, al calentarlo se dilata por igual en todas las direcciones; por eso lo caracteriza un sólo coeficiente de dilatación térmica.

Es fácil ver que lo mismo ocurre en los cristales cúbicos. Efectivamente, el cristal del sistema regular, al dilatarse debe seguir siendo cristal del mismo sistema, es decir, su red permanecerá semejante a sí misma; por consiguiente, este cristal debe dilatarse por igual en todas las direcciones, es decir, como un cuerpo isótropo. Mientras tanto, el cristal tetragonal, permaneciendo tetragonal al dilatarse, la relación entre la altura *c* y la anchura *a* de la celdilla no es obligatorio que permanezca invariable. Por eso, el cristal se dilata de manera diferente según la altura que según las direcciones perpendiculares a esta altura de la celdilla. En otras palabras, la dilatación térmica del cristal tetragonal (y lo mismo ocurre con todos los cristales uniaxiles) la determinan dos coeficientes. Y la dilatación térmica de los cristales biaxiles la caracterizan tres coeficientes, que determinan la dilatación según tres ejes.

§ 46. Redes de los elementos químicos

Al pasar a la descripción de la estructura de algunos cristales reales, recordemos que, aunque para abreviar hemos hablado de la disposición de los átomos en los nudos de la red, sería más exacto hablar de la disposición de los núcleos atómicos. Los átomos de la red cristalina no se pueden considerar puntos, ni mucho menos, ya que llenan en grado considerable el volumen de la red, de modo que parece que los átomos vecinos entran en contacto unos con otros. En este caso hay que tener en cuenta que, lo mismo que en las moléculas, las regiones externas de sus capas electrónicas se deforman considerablemente y «se colectivizan», a diferencia de las capas de los átomos aislados. Por eso, la manera más exacta y completa de describir la estructura del cristal consiste en determinar la distribución de la «densidad electrónica» según todo el volumen de la red.

Empecemos por la estructura cristalina de los elementos químicos. Se conocen unas 40 especies diferentes de redes formadas por los elementos, entre ellas las hay muy complejas. Así, una de las modificaciones del manganeso cristaliza según la red cúbica de malla centrada de Bravais y contiene 58 átomos por celdilla cúbuca (29 átomos por celdilla elemental). Una de las modificaciones del azufre posee una red rómbica de caras centradas de Bravais con 128 átomos por celdilla (32 átomos por celdilla elemental). No

obstante, la mayoría absoluta de los elementos cristaliza en redes relativamente simples.

Unos veinte elementos forman cristales cúbicos en los que todos los átomos constituyen una red de Bravais de caras centradas; entre ellos, muchos metales (Ag, Au, Cu, Al y otros), y los cristales de los gases nobles. En los cristales de unos quince elementos (metales), los átomos forman una red de Bravais cúbuca de malla centrada; entre ellos, los cristales de los metales alcalinos (Li, Na, K). Al mismo tiempo tenemos que ningún elemento forma la red cúbica simple.

Para aclarar las causas de esta preferencia por las estructuras de mallas y caras centradas, analicemos el problema del empaquetamiento de esferas iguales, que, aunque este problema, por su sentido físico, no le atañe directamente, se le asemeja en su planteamiento.

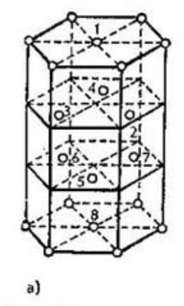
Veamos primeramente el empaquetamiento en forma de una red cúbica simple. En esta red se tocan entre sí las esferas que se hallan en los vértices vecinos de las celdillas cúbicas. Por eso, la arista a del cubo es igual al diámetro d de las esferas. Como a cada celdilla cúbica de esta red le corresponde sólo una esfera, podemos decir que a cada esfera le corresponderá un volumen de $a^3=d^3$. Mientras que el volumen de la propia esfera es igual a $\frac{4\pi}{3}\frac{d^3}{8}=0,52\ d^3$, es decir, solamente es el 52% volumen de la celdilla.

En el sentido de densidad de empaquetamiento resulta más ventajosa la red cúbica de malla centrada. En este caso, los vecinos más próximos que deben tocarse entre sí, son los átomos de los vértices y del centro de la celdilla. Como la diagonal espacial del cubo es igual a $a\sqrt{3}$, debe cumplirse la igualdad $d=a\sqrt{3}/2$, de donde el volumen de la celdilla cúbica será $a^3=8d^3/3\sqrt{3}$. Pero a cada celdilla cúbica de malla centrada le corresponden dos esferas, mientras que el volumen de la celdilla elemental que contiene una esfera, es de $4d^3/3\sqrt{3}$. Es fácil calcular que la esfera llena el 68% de este volumen.

Por fin resulta que el empaquetamiento más ventajoso es el de la red cúbica de caras centradas (por esta causa se denomina *empaquetamiento denso cúbico* o *red cúbica compacta*). En este caso, la esfera cuyo centro se halla en el centro de la cara, debe tener contacto con las esferas cuyos centros se hallan en los vértices

del cubo. Por eso, la longitud de la arista del cubo es $a=d\sqrt{2}$. El volumen de la celdilla elemental es 4 veces menor que el del cubo e igual a $\frac{a^3}{4}=\frac{d^3}{\sqrt{2}}$; la esfera ocupa ya en este caso el 73% este volumen.

Si se mira esta red en dirección de la diagonal del cubo, resulta que puede describirse diciendo que consta de capas consecutivas, en cada una de las cuales los nudos (centros de las esferas) forman una red de triángulos regulares (fig. 20, *a*). En cada capa siguiente, los



a) b)

Fig. 20.

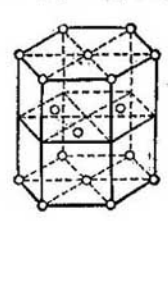


Fig 21.

nudos se ubican sobre los centros de los triángulos de la capa anterior, teniendo en cuenta que hay tres especies de capas que se alternan consecutivamente (en la fig. 20, *a* y *b* con cifras se indica la correspondencia entre los nudos de estas capas y los de la celdilla cúbica).

Pero un empaquetamiento tan denso se podrá hacer, evidentemente, alternando sólo dos especies de capas (fig. 21). En este caso se obtiene una red hexagonal con dos átomos en la celdilla elemental. Esta red se denomina *empaquetamiento denso hexagonal* o *red hexagonal compacta*. En el modelo con esferas, la relación de la altura de la celdilla prismática c de esta red (distancia entre las capas iguales más próximas) y la longitud a de la arista de la base debe ser igual a $c/a=1,63$, como se puede calcular fácilmente.

Este tipo de red hexagonal compacta la poseen unos quince elementos (metales): Mg, Cd, Zn, Ni y otros. En la mayoría de los casos, la relación de los ejes de estos cristales está muy próxima al valor ideal de 1,63; pero hay excepciones: la relación c/a del Cd y del

Zn es aproximadamente de 1,9, es decir, la red está más alargada según la altura del prisma, que en el caso del empaquetamiento denso de las esferas. Esta circunstancia conduce a que estos cristales posean una anisotropía más marcada.

Las tres clases de redes descritas son las más difundidas entre los elementos. Además hay redes específicas, en las cuales cristalizan muy pocos elementos. Veamos, a grandes rasgos, algunas de ellas.

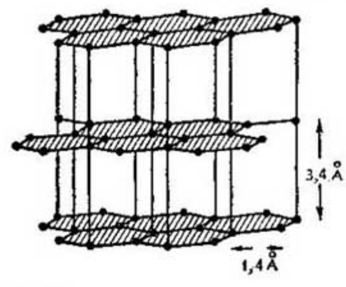


Fig. 22.

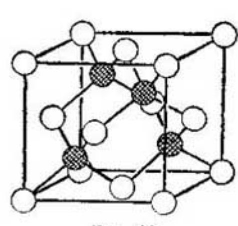


Fig. 23.

La modificación más extendida del carbono, el grafito, posee una red hexagonal, en la que, excepto el grafito, no cristaliza ningún otro elemento. Esta red tiene carácter laminar: consta de capas planas paralelas en las que los átomos se ubican en los vértices de hexágonos regulares (fig. 22). La distancia entre las capas vecinas es 2,3 veces mayor que la distancia entre los átomos dentro de la capa. Con ello se explica la facilidad de exfoliación del grafito.

Otra modificación del carbono, el diamante, posee una red cúbica, que se puede representar como formada por dos redes de Bravais de caras centradas desplazadas entre sí a una distancia igual a la cuarta parte de la diagonal del cubo. De resultas de ello, cada átomo de carbono se halla cercado por cuatro átomos vecinos, que se hallan a la misma distancia del primero, ubicados en los vértices de los tetraedros. Esta red se representa en la fig. 23 (tanto los círculos obscuros como los blancos representan átomos de carbono, pero que forman diferentes redes de Bravais). Los homólogos del carbono, el silicio y el germanio, también poseen la red del tipo del diamante.

Un carácter interesante tiene la red del bismuto. Esta red pertenece al sistema trigonal, pero es notable por

aproximarse mucho a la del regular. La red del bismuto se puede considerar como una red cúbica simple ligeramente deformada: un cubo un tanto aplastado según la diagonal (de manera que se convierte en romboedro) y, además, con unos pequeños desplazamientos complementarios de los átomos.

Todas las redes descritas de los elementos tienen el denominado carácter *atómico*: en ellas no se pueden distinguir las moléculas por separado. Sin embargo, algunos elementos cristalizan en *redes moleculares*. Así, por ejemplo, el hidrógeno, el nitrógeno, el oxígeno y los halógenos (F, Cl, Br, I) forman redes que parecen construidas de moléculas diatómicas: pares de átomos que entre sí se hallan mucho más cerca que de los demás pares.

§ 47. Redes de los compuestos químicos

Las redes cristalinas de los compuestos químicos revelan casi la misma diversidad que los propios compuestos químicos. Aquí describiremos solamente algunos de los ejemplos más simples.

Una de las estructuras más difundidas es la red del tipo del cloruro sódico ClNa (sal común). Es una red cúbica en la que la mitad de los nudos está ocupada por átomos de Na, y la otra mitad, por átomos de Cl

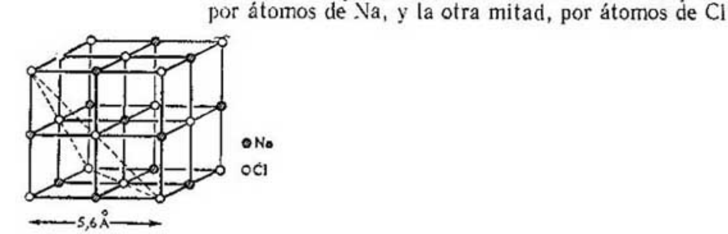


Fig. 24.

(fig. 24). Cada átomo de Na está simétricamente rodeado de seis átomos Cl, y viceversa. La red de Bravais del ClNa es una red cúbica de caras centradas. En cada celdilla elemental hay dos átomos: uno de Na y otro de Cl.

La disposición de los átomos en la red cristalina se ha establecido describirla mediante coordenades, eligiendo el sistema de coordenadas como se ha indicado en el § 43. En este caso es suficiente indicar solamente la posición de un mínimo número de átomos de los cuales se puede determinar la posición de los

demás añadiéndole uno u otro período de identidad de la red. Así, por ejemplo, la estructura del ClNa se describe mediante las siguientes coordenadas de dos átomos con respecto a los ejes de la celdilla cúbica: Na (0, 0, 0), Cl (1/2, 1/2, 1/2). Las coordenadas de los demás átomos se obtienen de éstas sumándoles (o restándoles) cierto número de períodos de identidad que, como tales, se pueden elegir, por ejemplo, las distancias desde el origen de coordenadas hasta los centros de tres caras del cubo (los puntos de coordenadas (0, 1/2, 1/2) (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0)).

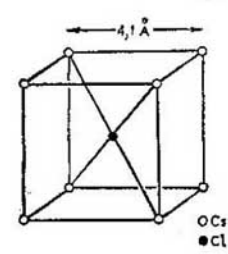


Fig. 25.

También está muy difundida la red del tipo del cloruro de cesio, ClCs (fig. 25). Posee una red cúbica simple de Bravais. En los vértices de las celdillas cúbicas se hallan los átomos de una especie y, en los centros, los de otra especie.

Recordemos también la red del tipo de la blenda de cinc, ZnS. Se obtiene de la red del diamante descrita en el § 46, llenando los nudos de las dos redes de Bravais de caras centradas, introducidas una en otra, (circulitos oscuros y blancos de la fig. 23) con distintos átomos: de Zn y de S. Cada átomo de Zn según los vértices del tetraedro, está rodeado de cuatro átomos de S, y viceversa. La posición de los átomos en la celdilla cúbica se determina mediante las siguientes coordenadas: Zn (0, 0, 0), S (1/4 , 1/4, 1/4).

Una particularidad característica de las redes arriba descritas es la imposibilidad de distinguir en ellas grupos independientes de átomos, que son las moléculas de la composición. Todo el cristal parece ser una molécula gigante.

La distribución de los electrones en estas redes es de tal manera, que alrededor de unos átomos hay, como término medio, más electrones que debería haber en el átomo neutro, y alrededor de otros átomos, menos.

Estas redes se pueden describir de manera bastante adecuada como constituidas de iones; por eso se denominan *iónicas*. Así tenemos que la red del ClNa consta de iones positivos Na^+ y negativos Cl^-.
Hay también redes de compuestos químicos en las que pueden distinguirse moléculas aisladas como grupos de átomos muy próximos (a esta clase, en particular, corresponden muchos cristales orgánicos). Pero la división de los cristales en atómicos y moleculares tiene, en alto grado, un carácter condicional, y entre ellos puede haber diferentes casos intermedios. En este sentido, como ejemplo característico se puede aducir la red de I_2Cd, que tiene una estructura como si fuera laminar. Cada capa de átomos Cd está interpuesta entre dos capas contiguas de átomos de I; mientras que estas capas «triples» están alejadas entre sí a gran distancia. Aunque esta última circunstancia recuerda la composición molecular de esta sustancia, es imposible distinguir moléculas aisladas en el interior de cada capa.

§ 48. Planos reticulares

Al estudiar los cristales, frecuentemente hay necesidad de examinar distintos planos que los cortan. Puede ser un plano que represente una faceta (cara) natural del cristal; pueden ser planos de determinadas propiedades físicas; por ejemplo, cuando se escinde un cristal con un cuchillo, generalmente la escisión tiene lugar según determinados planos del cristal, que se distinguen por sus propiedades. Por último, el estudio de los distintos planos de la red se efectúa por los métodos del análisis estructural mediante rayos X.
Está claro que pueden poseer sentido físico solamente los planos que pasan por los átomos del cristal (es decir, por los nudos de la red). Estos planos precisamente son los que vamos a estudiar: se denominan *planos reticulares* o *redes planas*.
En el § 43 ya se ha indicado que al estudiar los cristales se utiliza un sistema de coordenadas (oblicuas, en el caso general), cuyo ejes están relacionados de manera determinada con las aristas de la celdilla de la red de Bravais, midiéndose las coordenadas en las unidades de longitud a, b y c, que son las longitudes de estas aristas (distintas entre sí, en el caso general).

Designemos las coordenadas por las letras x, y y z. Las coordenadas de los nudos de la red de Bravais se representarán por números enteros (o números enteros y mitades; pero esta circunstancia no altera nada los razonamientos ulteriores).
La ecuación general del plano es

$$lx + my + nz = k$$

(tanto en las coordenadas rectangulares como en las oblicuas). Si l, m, n y k son números enteros, esta igualdad considerada como una ecuación con tres magnitudes x, y, z desconocidas, tiene infinidad de soluciones de números enteros. En otras palabras, en el plano hay infinidad de nudos de la red, es decir, tenemos un plano reticular.
Es fácil aclarar el sentido de los números l, m y n. Haciendo $y=z=0$ en la ecuación, obtenemos $x=k/l$, que es la coordenada del punto en que el plano corta al eje x. De manera análoga hallamos que los segmentos que corta el plano en los ejes y y z son respectivamente iguales a k/m y k/n. Por consiguiente, las longitudes de los segmentos que corta el plano en los tres ejes se relacionarán entre sí de la siguiente manera:

$$\frac{1}{l}:\frac{1}{m}:\frac{1}{n},$$

es decir, son inversamente proporcionales a los números l, m, n. Recordemos que se trata de longitudes medidas en unidades a, b y c; en las unidades corrientes, estas longitudes se relacionarán entre sí de la siguiente manera:

$$\frac{a}{l}:\frac{b}{m}:\frac{c}{n}.$$

Así vemos que los números l, m y n determinan la dirección del plano, su orientación con respecto a los ejes de la red, mientras que el número k no depende de la dirección del plano, sino de la distancia del mismo hasta el origen de coordenadas. Atribuyéndole al número k diferentes valores enteros, obtenemos (para los valores dados de l, m y n) una familia de planos reticulares paralelos. A nosotros nos interesa la dirección del plano reticular y no su posición en la red. En este sentido, el plano viene determinado completamente por los tres números l, m y n, pudiéndose reducir estos números dividiéndolos por el máximo común divisor, ya que con

ello no cambiará, evidentemente, la dirección del plano. Estos números l, m y n, determinados de esta manera, se denominan *índices* del plano reticular o *índices de Miller* y se escriben entre paréntesis curvilíneos, (lmn).

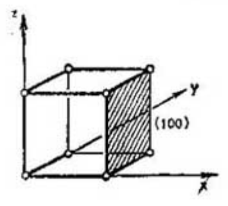
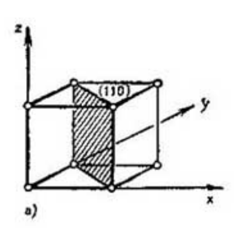


Fig. 26.

Como ejemplo, veamos algunos planos de la red cúbica.

El plano perpendicular al eje x (fig. 26) corta en los ejes los segmentos de longitud 1, ∞, ∞. Los valores inversos de estas magnitudes son 1, 0, 0, de modo que los índices del plano serán (100). De manera análoga, los índices de los planos perpendiculares a los ejes y y z serán (010) y (001) respectivamente. El conjun-



b)

Fig. 27.

to de planos de esta clase limita un cuerpo de forma cúbica; por eso frecuentemente se denominan *caras del cubo*.

El plano diagonal paralelo al eje z corta segmentos iguales en los ejes x, e y (fig. 27, *a*) por eso tiene los índices (110). Estos planos diagonales se denominan *caras del rombododecaedro*, según el nombre del dodecaedro limitado por planos de este género (fig. 27, *b*).

El plano diagonal del cubo (fig. 28, *a*) corta segmentos iguales en los tres ejes de coordenadas; por lo tanto tiene los índices (111). Esta clase de planos se denominan caras del *octaedro*, según el poliedro regular de ocho caras triangulares que forman (el oc-

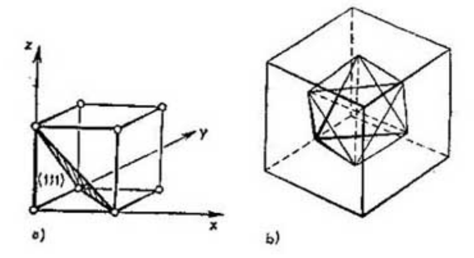


Fig. 28.

taedro de la fig. 28, *b* se obtiene uniendo entre sí los centros de las seis caras del cubo).

§ 49. Caras naturales del cristal

Los planos que limitan el cristal natural, pasan siempre por los átomos de su red: por eso son planos reticulares. La dirección de las distintas caras del cristal y los ángulos que forman entre sí, están relacionados con la estructura de la red, por eso son propiedades características de la sustancia dada.

Veamos dos caras cualesquiera de un cristal que tengan los índices (lmn) y $(l'm'n')$. Designemos por A, B, C y A', B', C' las longitudes de los segmentos cortados por estas caras (planos) en los ejes de coordenadas. Según lo dicho en el § 48, las razones de estas longitudes (medidas en unidades corrientes de longitud) son

$$A:B:C=\frac{a}{l}:\frac{b}{m}:\frac{c}{n}, \quad A':B':C'=\frac{a}{l'}:\frac{b}{m'}:\frac{c}{n'}.$$

Dividiendo la primera relación por la segunda obtenemos:

$$\frac{A}{A'}:\frac{B}{B'}:\frac{C}{C'}=\frac{l'}{l}:\frac{m'}{m}:\frac{n'}{n}.$$

Multiplicando los números l, m y n por su mínimo común múltiplo, la parte de la derecha de esta relación se reducirá a una relación de tres números enteros. Así vemos que la relación entre los segmentos cortados en los ejes por cualquier cara del cristal, expresados en segmentos cortados por otra cara y considerados segmentos unidad, son siempre relaciones de tres números enteros. Esta regla se denomina *ley de la racionalidad* (de los índices).

Las superficies de las caras de los cristales iónicos deben contener necesariamente iones de distintos signos. Los planos reticulares que contienen iones de un mismo signo, no pueden ser caras del cristal. Esto nos permite aclarar, en una serie de casos, las particularidades de la cristalización de diferentes sustancias.

Veamos, por ejemplo, el cristal ClNa, cuya red se representa en la fig. 24. En el dibujo se ve la disposición de los iones Na^+ y Cl^- en los planos (100) y (111) de esta red. Vemos que el plano (111) (plano diagonal delimitado con líneas de trazos en la fig. 24) pasa por los iones de una especie; por eso este plano no puede ser cara del cristal y, por consiguiente, la sal gema no puede cristalizar en forma de octaedros. Al mismo tiempo vemos que en el plano (001) (cara del cubo de la fig. 24) están esparcidos regular y alternativamente en ambas direcciones iones de diferente signo; por eso el ClNa puede cristalizar en cubos.

Por el contrario, en la red del ClCs (fig. 25), los planos (100) contienen iones de un mismo signo; por lo tanto, esta sustancia no puede cristalizar en cubos.

El carácter de las caras exteriores del cristal, lo mismo que cualquier propiedad macroscópica, está relacionado con la clase cristalina del cristal. Por eso, el estudio de la forma de los cristales naturales, en principio, da la posibilidad de establecer la clase de simetría del mismo. En la práctica puede haber dificultad en ello debido a las formas irregulares causadas por unas u otras condiciones casuales de crecimiento del cristal. En este caso, la formación artificial de nuevas superficies del cristal atacándolo químicamente, es decir, sometiendo la cara del cristal a la acción de un reactivo, puede dar información complementaria.

Capítulo VII

CALOR

§ 50. Temperatura

En todos los cuerpos existentes en la naturaleza se produce un movimiento constante de las partículas que los componen. Este movimiento es universal: se mueven las moléculas, se mueven los átomos en el interior de las moléculas. Su rasgo característico es el desorden en mayor o menor grado del movimiento. Este movimiento se denomina *movimiento térmico*. En él se encierra la naturaleza del calor y de los fenómenos térmicos.

Aunque al hablar del movimiento térmico, generalmente, se tiene en cuenta el que se produce a escalas atómicas (o, como se dice en este caso, a escalas microscópicas), hay que señalar que este movimiento lo pueden tener partículas mucho mayores, macroscópicas. El llamado *movimiento browniano*, movimiento caótico de las partículas suspendidas en el líquido, y que se puede observar en el microscopio, es un ejemplo conocido de esta clase de movimiento.

Si se ponen en contacto dos cuerpos, los átomos chocarán entre si y se transmitirán energía mutuamente. Así, al ponerse en contacto dos cuerpos, la energía pasa de uno al otro; en este caso, el cuerpo que pierde energía se dice que está más caliente, y el que la adquiere, menos caliente. Este paso de energía continúa hasta que no se establezca determinado estado denominado de *equilibrio térmico*.

Para caracterizar el grado de calentamiento de los cuerpos se utiliza el concepto de *temperatura*. La determinación cuantitativa de esta magnitud se podría dar, en principio, utilizando cualquiera propiedad del cuerpo que dependa del grado de calentamiento del mismo. Por ejemplo, se podría determinar la escala de temperaturas simplemente mediante el volumen de la columna de mercurio que se halle en equilibrio térmico con el cuerpo considerado. Sin embargo está claro que esta escala de temperaturas, siendo arbitraria completamente, no puede tener ningún sentido físico más o menos profundo. La temperatura determinada de esta manera sería extremadamente incómoda para describir otros fenómenos térmicos. Por

consiguiente, ante todo hay que establecer una escala de temperaturas que tenga sentido físico y que no dependa del carácter casual de una u otra sustancia, digamos, del mercurio y del vidrio de que se ha hecho el recipiente que contiene el mercurio.

En Física, como escala de temperaturas se utiliza la llamada *escala termodinámica, absoluta o de Kelvin*, estrechamente relacionada con las propiedades térmicas más generales de los cuerpos. Su definición exacta no se puede dar aquí, porque exige un análisis teórico de los fenómenos térmicos que se sale del marco de este libro. En lugar de ello, caracterizaremos esta escala por ciertas propiedades «secundarias».

Está claro que la definición física de la temperatura se debe basar en una magnitud física caracterizadora del estado del cuerpo, que automáticamente sea igual en dos cuerpos cualesquiera que se hallen en equilibrio térmico entre sí. Resulta que esta propiedad excepcional la posee la energía cinética media del movimiento de traslación de las partículas (moléculas o átomos) del cuerpo. Si estos valores medios de energía para las partículas de dos cuerpos son iguales, no se producirá ningún traspaso, en total, de energía de un cuerpo a otro, aunque al ponerse en contacto estos cuerpos ciertas partículas intercambiarán energía de uno u otro lado.

Por esta causa, la energía cinética media del movimiento de traslación de las partículas en el interior del cuerpo se puede elegir como medida de la temperatura. Se ha establecido determinar la temperatura T como las 2/3 partes de esta energía

$$T = \frac{2}{3}\overline{\frac{mv^2}{2}} = \frac{1}{3}\overline{mv^2}.$$

Aquí, m es la masa de la partícula, v, la velocidad y la raya sobre la expresión indica que se debe tomar el valor medio (el valor medio se puede entender como el valor medio de la energía de diferentes partículas del cuerpo en un mismo momento temporal, o como el valor medio de la energía de una misma partícula en distintos momentos temporales; estas dos definiciones son completamente equivalentes).

Según la definición dada, la temperatura tiene dimensiones de energía, por eso se puede medir en las mismas unidades que la energía, por ejemplo, en ergios. No obstante, como unidad de temperatura, el ergio resulta excesivamente incómodo, ante todo, porque

la energía del movimiento térmico de las partículas es insignificante en comparación con el ergio. Además, se sobreentiende que la medición directa de la temperatura como energía de las partículas prácticamente sería muy difícil.

Por estas causas, en Física se utiliza una unidad convencional y cómoda para medir la temperatura, *el grado*. El grado se define como la centésima parte de la diferencia entre las temperaturas de ebullición y de congelación del agua pura a la presión atmosférica.

El coeficiente que determina qué parte del ergio contiene un grado se denomina *constante de Boltzmann* y generalmente se designa con la letra k. Esta constante es

$$k = 1{,}38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{ergios}}{\text{grado}}$$

Vemos que, efectivamente, el grado es muy pequeño en comparación con el ergio. Para caracterizar la magnitud del grado indiquemos, además, a qué es igual la energía cinética total por grado de las partículas de una molécula gramo de sustancia. Esta energía se obtiene multiplicando por k el número de Avogadro, N_0:

$$kN_0 = 1{,}38 \cdot 10^{-16} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ ergios} = 8{,}31 \text{ J}.$$

Indiquemos también a qué es igual el coeficiente que relaciona el grado con el electrón-voltio, unidad de energía que se usa generalmente en la Física de los fenómenos atómicos:

$$1 \text{ eV} = 1{,}60 \cdot 10^{-12} \text{ ergios} =$$
$$= \frac{1{,}60 \cdot 10^{-12}}{1{,}38 \cdot 10^{-16}} \text{ grados} = 11\,600 \text{ grados}.$$

El adelante designaremos con la letra T la temperatura en grados; mientras que la medida en ergios será igual a kT, así que la expresión arriba indicada hay que escribirla de la siguiente manera

$$kT = \frac{1}{3}\overline{mv^2}.$$

Como la energía cinética es una magnitud positiva, también lo será la temperatura T. No obstante subrayamos que esta cualidad de la temperatura no debe considerarse como una ley de la naturaleza: es simplemente una consecuencia de la propia definición de la temperatura.

Como ya se ha indicado, la escala de temperaturas determinada de esta manera se denomina absoluta. El cero de temperatura de esta escala es la temperatura a que cesa el movimiento térmico. La escala de la temperatura absoluta que se cuenta a partir de este llamado *cero absoluto*, se denomina también *escala de Kelvin*, y los grados de esta escala se designan con el símbolo °K.

Además de la escala de Kelvin, en la práctica se usa ampliamente otra escala, en la que la temperatura se cuenta a partir del punto de fusión del hielo, que se ha convenido considerar de temperatura igual a cero. Esta escala se denomina *escala de Celsius* (centígrada), y los grados de esta escala se designan con el símbolo °C.

Para pasar de la temperatura de una escala a la de la otra hay que saber a qué es igual la temperatura absoluta de fusión del hielo. Según las modernas mediciones, esta temperatura es igual a 273,15 °K. En otras palabras, según la escala de Celsius, el cero absoluto está en la temperatura de —273,15 °C.

En adelante designaremos con la letra T la temperatura absoluta, y la de la escala de Celsius, si se necesita, con la letra t. Esta claro que $T=t+273,15°$. Frecuentemente se dice que uno u otro experimento se ha realizado a la temperatura de la habitación, sobrentendiendo la temperatura de 20 °C (es decir, de $\approx$ 293 °K). Es útil señalar que esta temperatura, medida en electrón-voltios, corresponde aproximadamente a 1/40 eV.

Para caracterizar la velocidad del movimiento térmico de las partículas se puede utilizar la raíz cuadrada de la magnitud $\overline{v^2}$, que entra en la expresión que determina la temperatura. Generalmente, esta magnitud se denomina *velocidad eficaz* (valor cuadrático medio) y se designa con el símbolo v_T:

$$v_T=\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Esta fórmula, según la masa que se le considere, determina la velocidad eficaz del átomo, de la molécula o de la partícula del movimiento browniano. Al aplicarla a las moléculas, es conveniente dar a la fórmula otro aspecto multiplicando y dividiendo la expresión del interior del radical por el número de Avogadro, observando que el producto mN_0 es el

peso molecular μ de la sustancia:

$$v_T = \sqrt{\frac{3N_0 kT}{\mu}} = 15{,}8\cdot 10^3 \sqrt{\frac{T}{\mu}}\ \frac{\text{cm}}{\text{s}}.$$

Así, la velocidad eficaz de la molécula del hidrógeno (H_2, $\mu=2$) a la temperatura de la habitación es igual a

$1{,}9\cdot 10^5\ \frac{\text{cm}}{\text{s}}$, es decir, es de unos $2\ \frac{\text{km}}{\text{s}}$.

Vemos que la velocidad eficaz es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa de la partícula. Esta última circunstancia es la causa de que el movimiento térmico, muy intenso en las moléculas del cuerpo y que aún se nota en las pequeñas partículas microscópicas que realizan el movimiento browniano, no se note en absoluto en los cuerpos macizos.

Volvamos de nuevo a la definición de temperatura dada más arriba. Hay que subrayar que esta definición se basa en la mecánica clásica. La relación cuantitativa expresada entre la temperatura y la energía del movimiento térmico de las partículas es justa dentro de los límites en que la mecánica clásica puede describir este movimiento. Resulta que, a medida que baja la temperatura, disminuye la energía de las partículas, y las condiciones de aplicación de la mecánica clásica, en un momento dado, se infringen y la mecánica clásica debe sustituirse por la cuántica. Cuanto menor sea la masa de las partículas y cuanto mayor sea el grado de restricción del movimiento de la partícula por las fuerzas que las solicitan, tanto antes se producirá esta sustitución. Así, por ejemplo, las moléculas del gas efectúan el movimiento de traslación prácticamente como partículas libres; por consiguiente, este movimiento siempre se puede examinar en la mecánica clásica. El movimiento de los átomos en el interior de las moléculas tiene carácter de pequeñas oscilaciones en «el pozo de potencial» alrededor de determinadas posiciones de equilibrio; en este caso, la mecánica clásica deja muy pronto de poder aplicarse al estudio de este movimiento (volveremos a tratar esta cuestión en los §§ 57 y 58).

Arriba hemos indicado que a la temperatura del cero absoluto cesa el movimiento térmico. Esta aseveración no quiere decir, ni mucho menos, que cesa en general todo movimiento de las partículas en el interior del cuerpo. Según la mecánica cuántica, el movimien-

to de las partículas nunca cesa por completo. Incluso en el cero absoluto debe conservarse cierto movimiento oscilatorio de los átomos en el interior de la molécula, o de oscilaciones de los átomos alrededor de los nudos de la red cristalina del cuerpo sólido. Este movimiento, que se denomina *oscilación* o *vibración del punto cero*, es un fenómeno cuántico. La energía de este movimiento es una magnitud característica para «cuantizar» uno u otro objeto de estudio. La comparación de la energía del movimiento térmico de las partículas con la energía de su movimiento «cero» puede servir de criterio de aplicabilidad de la mecánica clásica; esta última se puede utilizar para describir el movimiento térmico de las partículas, si la energía de éstas es relativamente grande en comparación con la «energía cero».

El ejemplo más notable de «movimiento del punto cero» que se conserva por completo, incluso en el cero absoluto, es el de las partículas más ligeras, electrones, en los átomos. El movimiento de los electrones en el interior de los átomos siempre tiene carácter puramente cuántico. Debido a la energía relativamente grande que posee, la temperatura del cuerpo sólo influye en un grado muy insignificante. Unicamente a muy elevadas temperaturas, de muchos millares de grados, el movimiento térmico de los átomos se refleja sensiblemente en las capas electrónicas.

§ 51. Presión

Debido al movimiento térmico de las partículas, el gas (o el líquido) presiona sobre las paredes del recipiente que lo contiene. Las moléculas del gas, al chocar con las paredes del recipiente, le transmiten cierta impulsión, y la variación de la impulsión del cuerpo (por segundo) determina la fuerza que actúa sobre el mismo.

Si referimos la fuerza con que el gas (o el líquido) actúa sobre la pared, a la unidad de superficie de ésta, obtendremos la magnitud de la *presión* ejercida sobre la pared del recipiente.

Designaremos la presión con la letra p. La dimensión de la presión es la de la fuerza dividida por la de la superficie. Se puede expresar de distintas maneras:

$$[p] = \frac{\text{dinas}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{ergios}}{\text{cm}^3} = \frac{\text{g}}{\text{cm}\cdot\text{s}^2}\,.$$

Prestemos atención a que la dimensión de la presión

coincide con la de la energía por unidad de volumen. En el sistema CGS, la unidad de medición de la presión es $1\,\frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}$, que es la fuerza con que 1 dina actúa sobre la superficie de 1 cm² [1]. Sin embargo, esta unidad es muy pequeña. La unidad 10^6 veces mayor se denomina *bar*:

$$1\ \text{bar} = 10^6\,\frac{\text{dinas}}{\text{cm}^2} = 10\,\frac{\text{N}}{\text{m}^2}\,.$$

La presión con que la fuerza de 1 kgf actúa sobre una superficie de 1 cm² se denomina atmósfera técnica (at):

$$1\ \text{at} = 1\,\frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2} = 0{,}981\ \text{bares}.$$

A diferencia de esta definición, se denomina *atmósfera normal* o *física* (atm) la presión de una columna de mercurio de 760 mm (a determinada densidad del mercurio y valor estándar de la aceleración de la fuerza de la gravedad). Esta unidad es

$$1\ \text{atm} = 1{,}013\ \text{bares} = 1{,}033\ \text{at}.$$

Indiquemos también que la presión correspondiente a 1 mm de la columna de mercurio es

$$1\ \text{mm Hg} = 1{,}333 \cdot 10^{-3}\ \text{bares}.$$

Las propiedades de los cuerpos en su conjunto, sin entrar en detalles de la estructura molecular (con la que, en realidad, están relacionadas estas propiedades), se denominan *propiedades macroscópicas*. La temperatura y la presión son importantísimas magnitudes que caracterizan el estado macroscópico de los cuerpos. El volumen del cuerpo (que designaremos con la letra V) también es una de estas magnitudes. Sin embargo, estas tres magnitudes no son independientes. Si, por ejemplo, cierta cantidad de gas se encierra en un recipiente de volumen determinado y el gas posee determinada temperatura, automáticamente se hallará a una presión determinada; variando el volumen o la temperatura, alteraremos la presión del gas.

Así tenemos que, de tres magnitudes p, V y T, solamente dos se pueden asignar arbitrariamente, determinándose la tercera como una función de las dos primeras. Se puede decir que las propiedades térmicas del cuerpo se determinan por completo si se conocen dos magnitudes cualesquiera de éstas.

[1] Esta unidad en español se denomina baria (N. del T.)

La dependencia funcional que relaciona entre sí la presión, el volumen y la temperatura del cuerpo, se denomina *ecuación de estado* del cuerpo en cuestión y es una de las relaciones más importantes que caracterizan las propiedades térmicas del cuerpo.

Solamente en el caso de los cuerpos más simples se puede establecer teóricamente el aspecto de esta dependencia funcional (V. el § 53). Por eso, en la práctica hay que recurrir a las mediciones experimentales, cuyos resultados se pueden representar gráficamente. Como se trata de una dependencia mutua entre tres magnitudes, ésta se representaría de la manera más completa mediante cierta superficie en un sistema de coordenadas de tres dimensiones, en cuyos ejes se midiesen las magnitudes p, V y T. Sin embargo, como en la práctica la representación espacial es incómoda, generalmente se suele representar mediante gráficos planos, expresando en ellos las familias de curvas representantes de las secciones de la superficie según una serie de planos paralelos a uno u otro plano coordenado. Así, cortando la superficie con planos paralelos al plano coordenado p, V (es decir, perpendiculares al eje T), obtenemos una familia de curvas que representan la dependencia entre la presión y el volumen del cuerpo a distintos valores dados de la temperatura; estas curvas se denominan *isotermas*. De manera análoga se puede construir la familia de isobaras, curvas que representan la dependencia entre V y T a valores dados de p, y la familia de isócoras, curvas de dependencia entre p y T a valores dados de V.

Ya se ha indicado en el § 50 que el intercambio de energía entre dos cuerpos en contacto continúa hasta que se establece el equilibrio térmico, en el cual la temperatura de los cuerpos es igual. En general, el estado de *equilibrio térmico* de un sistema de cuerpos se denomina el estado en que en el sistema no se produce ningún proceso térmico espontáneo y todas las partes del sistema están en reposo relativo entre sí, sin efectuar ningún movimiento de los denominados macroscópicos (a diferencia del movimiento térmico microscópico de las partículas en el interior de los cuerpos). Ahora podemos añadir que en el estado de equilibrio deben ser iguales no sólo las temperaturas de todos los cuerpos en contacto, sino también las presiones; en el caso contrario, sobre el cuerpo actuarían fuerzas de valor diferente de cero y los cuerpos adquirirían movimiento.

En las condiciones normales, la presión de los cuerpos es positiva, es decir, está dirigida de manera que el cuerpo tiende a dilatarse. No obstante, esto no es obligatorio y el cuerpo puede hallarse también en estados de presiones negativas: en estos estados parece como si el cuerpo estuviera «dilatado» y por eso tiende a comprimirse. El estado «dilatado» de un líquido se puede conseguir introduciéndolo limpio y caliente en un tubo capilar de paredes gruesas y soldándolo después. Al enfriarse el tubo capilar, cuyas paredes se contraen con más lentitud que el propio líquido, éste debería ocupar solamente parte del volumen del tubo capilar; sin embargo resulta que se pega a las paredes y «se dilata» por todo el volumen del tubo capilar. Otro método: el líquido se introduce en un tubo capilar de vidrio abierto por ambos extremos y se le hace girar rápidamente alrededor del centro. Las fuerzas centrífugas extienden el líquido, que, al alcanzar la velocidad de rotación determinada magnitud, «se rompe» y es expelido del tubo. Con estos métodos se consiguen presiones negativas considerables: para el agua (a la temperatura ambiente) se llega a alcanzar 280 atm; para el alcohol, 40 atm; para el benceno, 160 atm, etc. Se puede decir que estos valores caracterizan «la resistencia a la tracción» o «la tensión de rotura» de un líquido.

§ 52. Estados de agregación de la materia

Para caracterizar de manera más general las propiedades térmicas de los cuerpos se utiliza el concepto de *estados de agregación*: gaseoso, líquido y sólido. Debido al gran enrarecimiento de la sustancia en estado gaseoso, las moléculas se hallan relativamente a gran distancia entre sí: a grandes distancias en comparación con las propias dimensiones. Por eso, la interacción de las moléculas del gas desempeña un papel secundario, ya que la mayor parte del tiempo, las moléculas se desplazan libremente y sólo chocan entre sí de tarde en tarde. En el líquido, las distancias entre las moléculas son comparables a las dimensiones de las mismas, de modo que se hallan en constante y fuerte interacción y el movimiento térmico tiene un carácter muy complejo.

En condiciones habituales, los líquidos y los gases se diferencian tanto por su densidad, que no representa ninguna dificultad distinguirlos. Sin embargo, en realidad, la diferencia entre estos dos estados no

es cualitativa, sino cuantitativa; ésta reside en la magnitud de la densidad y, debido a ello, en la diferencia de intensidad de interacción de las moléculas. Esta falta de diferencia cualitativa entre estos dos estados se revela claramente, sobre todo, en que el paso del estado denominado líquido al gaseoso, o viceversa, se puede realizar, en principio, continuamente, de manera que en ningún momento se pueda indicar dónde ha terminado un estado y dónde ha empezado el otro (en el § 69 se hablará de ello con más detalle).

La diferencia entre los líquidos y los llamados *cuerpos sólidos amorfos* (no cristalinos) también es de carácter cuantitativo. A estos cuerpos amorfos pertenecen el vidrio, diferentes resinas (por ejemplo, la colofonia), etc. Aquí tampoco hay diferencia cualitativa, lo cual se revela claramente en el posible paso continuo de un estado a otro. En este caso, el paso se efectúa mediante un simple calentamiento. Así, por ejemplo, al calentar el vidrio, éste se ablanda gradualmente transformándose, al fin y al cabo, en un cuerpo completamente líquido. Este proceso es perfectamente continuo y no tiene ningún «momento de paso» determinado. Según la densidad, el cuerpo amorfo se diferencia muy poco del líquido obtenido del mismo. La diferencia cuantitativa principal entre estos dos estados del cuerpo amorfo es la de la magnitud de las viscosidades, es decir, la de las «fluideces» (en el § 118 volveremos a tratar esta cuestión).

La propiedad general de los gases, líquidos y sólidos amorfos es la distribución desordenada de las moléculas en ellos. Este desorden acarrea la isotropía de los cuerpos: igualdad de propiedades en todos los sentidos. Esta propiedad de isotropía diferencia cualitativamente los cuerpos amorfos (isótropos) de los anisótropos, *cuerpos sólidos cristalinos*, en los cuales los átomos están distribuidos regularmente.

El movimiento térmico de los átomos de los sólidos son pequeñas oscilaciones alrededor de determinadas posiciones de equilibrio. En los cristales, estas posiciones son los nudos de la red cristalina (en este sentido, en el capítulo anterior no nos hemos expresado con perfecta exactitud al hablar de los nudos como de puntos en que se hallan los núcleos atómicos, y no como puntos alrededor de los cuales se efectúan las oscilaciones de los mismos). Aunque en los sólidos, el movimiento térmico está más «ordenado» que en los gases o en los líquidos (los átomos no se alejan

mucho de los nudos), también es caótico en el sentido de que las amplitudes y las fases de los distintos átomos son diferentes y no están relacionadas entre sí de ninguna manera.

Casi todos los cuerpos sólidos son cristalinos. No obstante, raramente representan cristales individuales regulares en todo el volumen, a sea, los denominados *monocristales*; éstos se forman solamente en condiciones especiales de crecimiento.

Generalmente, los cuerpos sólidos cristalinos existen en forma de *policristales*, como lo son, por ejemplo, todos los metales. Estos cuerpos son el conjunto de una enorme cantidad de pequeños cristales individuales, denominados *granos* o *cristalitos*, frecuentemente de dimensiones microscópicas; así, por ejemplo, las dimensiones de los granos de los metales generalmente son del orden de 10^{-5}— 10^{-3} cm (y dependen considerablemente del modo de obtención y elaboración del metal).

La mutua disposición y la orientación de los distintos granos en la sustancia policristalina generalmente son bastante desordenadas. Debido a ello, esta sustancia, considerada en escalas grandes en comparación con las dimensiones de los granos, resulta isótropa. Como claramente se deduce de lo dicho, esta isotropía de los cuerpos policristalinos es solamente de carácter secundario, en contraposición a la anisotropía de su verdadera naturaleza molecular, que se revela en la anisotropía de los distintos granos.

Bajo la acción de una u otra elaboración o aplicación de métodos especiales de cultivo, se puede obtener un material policristalino en el que los granos tengan preferentemente cierta orientación cristalográfica. En estos casos se dice que hay *textura*. En los metales la textura puede surgir debido a la deformación en los distintos métodos de elaboración en frío. Las propiedades de estos materiales revelan naturalmente el fenómeno de anisotropía.

§ 53. Gas perfecto (ideal)

Las propiedades térmicas más simples las posee el gas que esté tan enrarecido, que la interacción entre las moléculas prácticamente no desempeña ningún papel. Este gas en el cual se puede despeciar la interacción de las moléculas, se denomina *gas perfecto* (ideal). No obstante no hay que considerar que la interacción de las moléculas del gas perfecto no existe en absoluto.

Al contrario, las moléculas chocan entre sí y estas colisiones son esenciales en el establecimiento de determinadas propiedades térmicas del gas. Pero las colisiones son tan raras, que la mayor parte del trayecto las moléculas lo recorren como si fueran partículas libres.

Deduzcamos la ecuación de estado del gas perfecto, es decir, la dependencia entre la presión, volumen y temperatura del mismo. Para ello supongamos que el gas está encerrado en un recipiente de forma de paralelepípedo rectangular y consideraremos que las paredes del mismo son «refractarias ideales»: éstas reflejan las moléculas que chocan con ellas, formando el mismo ángulo con que las moléculas inciden sobre la pared, sin variar las magnitudes de las velocidad. (En la fig. 1, $\boldsymbol{v}$, y $\boldsymbol{v}'$ son las velocidades de la molécula antes y después de la colisión; tienen la misma magnitud y forman el mismo ángulo α con la pared.). Estas suposiciones se hacen para simplificar el razonamiento. Está claro que las propiedades internas del gas como tal no pueden, en realidad, depender ni de la forma del recipiente ni de las propiedades de sus paredes.

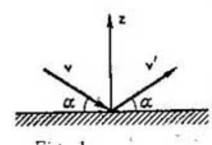
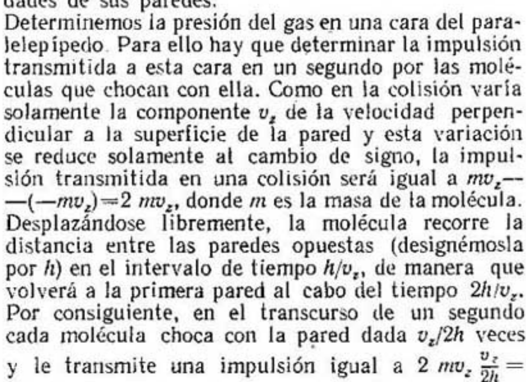


Fig. 1.



Determinemos la presión del gas en una cara del paralelepípedo. Para ello hay que determinar la impulsión transmitida a esta cara en un segundo por las moléculas que chocan con ella. Como en la colisión varía solamente la componente v_z de la velocidad perpendicular a la superficie de la pared y esta variación se reduce solamente al cambio de signo, la impulsión transmitida en una colisión será igual a $mv_z - (-mv_z) = 2\,mv_z$, donde m es la masa de la molécula. Desplazándose libremente, la molécula recorre la distancia entre las paredes opuestas (designémosla por h) en el intervalo de tiempo h/v_z, de manera que volverá a la primera pared al cabo del tiempo $2h/v_z$. Por consiguiente, en el transcurso de un segundo cada molécula choca con la pared dada $v_z/2h$ veces y le transmite una impulsión igual a $2\,mv_z \frac{v_z}{2h} = mv_z^2/h$. La fuerza total F_z que actúa sobre la pared es la impulsión adquirida por ésta en un segundo de parte de todas las moléculas del gas,

$$F_z = \frac{1}{h} \sum mv_z^2,$$

donde el signo Σ expresa la suma según todas las moléculas.

Si el número de moléculas del recipiente es igual a N, esta suma se puede escribir como un producto de N por el valor medio $\overline{mv_z^2}$. Pero como todas las direcciones con respecto al propio gas son completamente equivalentes, tendremos que $\overline{mv_x^2}=\overline{mv_y^2}=\overline{mv_z^2}$, y como $v_x^2+v_y^2+v_z^2=v^2$, resulta que

$$\overline{mv_z^2}=\frac{1}{3}\overline{mv^2}.$$

Por lo tanto,

$$F_z=\frac{1}{h}\frac{N}{3}\overline{mv^2}.$$

Sustituyendo aquí F_z por pS, siendo p la presión del gas y S el área de la cara, y observado que hS es el volumen V del paralelepípedo, obtenemos que

$$pV=\frac{1}{3}N\overline{mv^2}=\frac{2}{3}N\frac{\overline{mv^2}}{2}.$$

Pero según la definición de la temperatura, el valor medio de la energía cinética de la molécula es igual a $\frac{3}{2}kT$; por lo tanto, definitivamente obtenemos la siguiente *ecuación de estado del gas perfecto*:

$$pV=NkT.$$

Esta ecuación es de carácter universal: en ella no entra ninguna magnitud que dependa de la naturaleza del gas. Esto es una consecuencia natural al despreciar la interacción de las moléculas, privándole así al gas de su «individualidad».

Si se toman dos gases perfectos diferentes que se hallen en iguales volúmenes a presiones y temperaturas iguales, la cantidad de moléculas de ambos gases será la misma. Esta es la llamada *ley de Avogadro*. En particular, en un centímentro cúbico de cualquier gas ideal en condiciones normales, es decir, a la temperatura de 0° C y presión de 1 atm, hay

$$L=\frac{pV}{kT}=\frac{1{,}013\cdot 10^6\cdot 1}{1{,}38\cdot 10^{-16}\cdot 273}=2{,}7\cdot 10^{19}\text{ moléculas}$$

(este número se denomina *número de Loschmidt*). El número N de moléculas de un gas se puede escribir así $N=\nu N_0$, donde ν es el número de moléculas-gramo (mol) del gas, y N_0, el número de Avogadro. Entonces, la ecuación de estado adquiere el aspecto

$$pV=\nu RT,$$

donde $R=kN_0$ es la denominada *constante de los gases*. En particular, para un mol de gas tenemos que

$pV=RT$.

Multiplicando los valores k y N_0 hallamos que

$$R=8{,}314\cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{grad}\cdot\text{mol}}=8{,}314 \frac{\text{J}}{\text{grad}\cdot\text{mol}}$$

(si como unidad de energía se utiliza la caloría, tendremos que R con gran exactitud es igual a $2 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{grad}}$); la palabra *mol* como símbolo de dimensión significa 1 molécula — gramo.

Si la presión del gas se mide en atmósferas y el volumen, en litros,

$$R=0{,}082 \frac{l\cdot\text{atm}}{\text{grad}\cdot\text{mol}}.$$

Utilizando este valor es fácil determinar el volumen de la molécula-gramo del gas a la presión de 1 atm y a la temperatura de 0° C:

$$V=\frac{RT}{p}=\frac{0{,}082\cdot 273}{1}=22{,}4l.$$

A temperatura constante, el producto del volumen por la presión de determinada cantidad de gas es una magnitud constante

$pV=\text{const}$, siendo $T=\text{const}$.

Esta es la conocida *ley de Boyle — Mariotte*.

De la ecuación de estado del gas perfecto también se desprende que, si cierta cantidad de gas se halla a presión constante, el volumen será proporcional a la temperatura absoluta del gas:

$$\frac{V}{V_0}=\frac{T}{T_0}, \text{ siendo } p=\text{const},$$

donde V y V_0 son los volúmenes del gas a las temperaturas T y T_0.

Análogamente

$$\frac{p}{p_0}=\frac{T}{T_0}, \text{ siendo } V=\text{const}.$$

Estas importantes relaciones indican que la escala absoluta de temperaturas puede construirse utilizando las propiedades de los gases perfectos sin medir las velocidades ni las energías de las moléculas. Si T_0 es la temperatura de fusión del hielo y, en lugar

de la temperatura absoluta T del gas, se introduce la temperatura t según la escala de Celsius ($T=273+t$), la relación indicada entre el volumen y la temperatura del gas adquiere la forma:

$$V=V_0\left(1+\frac{t}{273}\right), \text{ siendo } p=\text{const.}$$

Esta es la conocida *ley de Gay — Lussac*, según la cual, al aumentar la temperatura en 1°, el volumen del gas aumenta en 1/273 parte de su volumen a 0 °C.
Al deducir la ecuación de estado del gas perfecto, no se ha considerado que todas las moléculas sean iguales; por consiguiente, esta ecuación sirve para el caso en que el gas sea una mezcla de distintos gases perfectos, siendo de nuevo un resultado natural al despreciar la interacción de las moléculas. En este caso hay que considerar que N es el número total de moléculas del gas, es decir, la suma de los números de moléculas de los distintos gases: $N=N_1+N_2+\ldots$, donde N_i es el número de moléculas del gas i. Escribiendo la ecuación de estado de la forma

$$pV=N_1kT+N_2kT+\ldots$$

y observando que si todo el volumen lo ocupasen solamente las moléculas del gas i, la presión p_i satisfaría la relación $p_iV=N_ikT$, se llega a la conclusión de que

$$p=p_1+p_2+\ldots$$

es decir, la presión de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que efectuarían los distintos gases de la mezcla al ocupar todo el volumen (*ley de Dalton*). Las presiones p_1, p_2, ... se denominan *presiones parciales* de los gases correspondientes.

§ 54. El gas perfecto en un campo exterior

Examinemos un gas perfecto que se halle en un campo cualquiera de fuerzas, por ejemplo, en el de la gravedad. Como en este caso sobre las moléculas del gas actúan fuerzas exteriores, la presión del gas no será la misma en todas partes, sino que variará de un punto a otro.
Para mayor sencillez, veamos el caso en que las fuerzas del campo tienen una dirección invariable, la cual la elegimos como eje z. Sean dos superficies de 1 cm² orientadas perpendicularmente al eje z y a una distancia dz entre sí. Si las presiones del gas en

las superficies son respectivamente p y $p+dp$, la diferencia de presiones, evidentemente, deberá ser igual a la fuerza total que actúa sobre las partículas del gas comprendidas dentro del volumen de un paralelepípedo de área de base igual a 1 cm² y altura igual a dz. Esta fuerza es igual a $Fndz$, donde n es la densidad de moléculas (es decir, el número de las mismas por unidad de volumen), y F, la fuerza que actúa sobre una molécula en el punto de ordenada z. Por lo tanto

$$dp+nF\,dz.$$

La fuerza F está relacionada con la energía potencial de la molécula U (z) mediante la ecuación $F=-\frac{dU}{dz}$, así que

$$dp=-n\,dz\,\frac{dU}{dz}=-n\,dU.$$

Como el gas se supone perfecto, $pV=NkT$. Observando que $N/V=n$, esta ecuación se puede escribir así: $p=nkT$. Supongamos que la temperatura del gas en distintos puntos es la misma. Entonces

$$dp=kT\,dn.$$

Igualando esta ecuación con la obtenida más arriba $dp=-n\,dU$, hallamos que

$$\frac{dn}{n}=d\,(\ln n)=-\frac{dU}{kT}.$$

De donde

$$\ln n=-\frac{U}{kT}+\text{const},$$

y definitivamente,

$$n=n_0e^{-\frac{U}{kT}}.$$

Aquí n_0 es una constante que expresará, evidentemente, la densidad de moléculas en el punto $U=0$. La fórmula obtenida, que relaciona la variación de la densidad del gas con la energía potencial de las moléculas del mismo, se denomina *distribución de Boltzmann*. La presión se diferencia de la densidad en el factor constante kT, por consiguiente, esta ecuación es justa también para la presión:

$$p=p_0e^{-U/kT}.$$

En el caso del campo de gravedad en las proximidades de la superficie terrestre, la energía potencial de la molécula a la altura z es $U=mgz$, donde m es la masa de la molécula. Por eso, considerando la temperatura del gas independiente de la altura, la presión p a la altura z estará relacionada con la presión p_0 en la superficie de la Tierra mediante la relación

$$p = p_0 e^{-mgz/kT} .$$

Esta fórmula se denomina *fórmula barométrica*, y es más cómodo representarla de la siguiente manera:

$$p = p_0 e^{-\mu gz/RT} ,$$

donde μ es el peso molecular del gas y R, la constante de los gases.

Esta fórmula también se puede aplicar al caso de la mezcla de gases. Como las moléculas de los gases perfectos no interaccionan entre sí, cada gas se puede examinar independientemente, es decir, una fórmula análoga se puede aplicar a la presión parcial de cada gas.

Cuanto mayor sea el peso molecular del gas, con mayor rapidez disminuirá la presión con la altura. Por eso, la atmósfera, con el aumento de la altura se enriquece cada vez más de gases ligeros. El oxígeno, por ejemplo, disminuye con mayor rapidez que el nitrógeno. No obstante, hay que tener en cuenta que la aplicación de la fórmula barométrica a la atmósfera real está muy limitada, ya que la atmósfera no se halla en realidad en equilibrio térmico y la temperatura varía con la altura.

De la distribución de Boltzmann se puede sacar una conclusión interesante, si se aplica a la atmósfera a distancias cualesquiera de la Tierra. A grandes distancias de la superficie terrestre, U ya no será el valor mgz, sino el valor exacto de la energía potencial de la partícula:

$$U = -G \frac{Mm}{r} ,$$

donde G es la constante de gravitación; M, la masa de la Tierra; y r, la distancia desde el centro de la Tierra (V. el § 22). Colocando esta energía en la distribución de Boltzmann nos da la siguiente expresión para la densidad del gas:

$$n = n_{\infty} e^{GMm/kTr} ,$$

donde ahora hemos designado por n_{∞} la densidad del

gas en el lugar donde $U=0$ (es decir, a una distancia infinita de la Tierra). Suponiendo aquí r igual al radio de la Tierra R, se halla la relación entre la densidad de la atmósfera en la superficie de la Tierra, n_0, y la del infinito n_∞:

$$n_\infty = n_0 e^{-GMm/RkT}.$$

Según esta fórmula, la densidad de la atmósfera a una distancia infinita de la Tierra, debería ser diferente de cero. Sin embargo, esta conclusión es absurda, ya que la atmósfera es de origen terrestre y una cantidad finita de gas no puede distribuirse por un volumen infinito sin desaparecer en ninguna parte la densidad. Se ha llegado a esta conclusión por suponer tácitamente que la atmósfera se halla en estado de equilibrio térmico, lo cual no corresponde a la realidad. Pero este resultado indica que el campo gravitatorio no puede, en general, retener el gas en estado de equilibrio, por lo tanto la atmósfera debe dispersarse continuamente en el espacio. En el caso de la Tierra, esta dispersión es extremadamente lenta, y durante el tiempo de existencia de la Tierra, no se ha perdido parte alguna perceptible de la atmósfera. Pero, por ejemplo, en el caso de la Luna con su campo de gravedad mucho más débil, la pérdida de la atmósfera ha transcurrido mucho más rápidamente y, de resultas de ello, la Luna ya no tiene atmósfera en la actualidad.

§ 55. Distribución de Maxwell-Boltzmann

La velocidad eficaz v_r representa cierta característica media del movimiento térmico de las partículas. En realidad, distintas partículas se desplazan a diferentes velocidades y se puede plantear la cuestión de la distribución de las moléculas según las velocidades: ¿cuántas moléculas del cuerpo (como término medio) poseen unas u otras velocidades?

Resolvamos este problema para el gas ideal que se halla en estado de equilibrio térmico. Para ello consideremos una columna de gas en un campo uniforme de gravedad. Primeramente, nos interesaremos por la distribución de las moléculas según los valores solamente de la componente (vertical) v_z de la velocidad. Designemos mediante la expresión

$$nf(v_z)\,dv_z$$

el número de moléculas por cm³ del gas, en las cuales el valor de esta componente está comprendido en un

intervalo infinitamente pequeño entre v_z y v_z+dv_z. Aquí n es el número total de moléculas en el volumen dado, de manera que la función $f(v_z)$ determina la parte del número de moléculas con uno u otro valor v_z. Veamos las moléculas de velocidad comprendida en el intervalo dv_z que se hallan en una capa infinitamente delgada (de espesor dz) de gas a la altura z. El volumen de esta capa coincidirá con el valor dz (si el área de la sección de la columna de gas es 1 cm²); por consiguiente el número de moléculas que examinamos es igual a

$$n(z)\,f(v_z)\,dv_z\,dz,$$

donde $n(z)$ es la densidad del gas a la altura z. Al desplazarse como moléculas libres (en el gas perfecto se pueden despreciar las colisiones), estas moléculas, con el tiempo pasarán a otra altura z' ocupando una capa de espesor dz' y adquiriendo una velocidad de valor comprendido en el intervalo entre cierta velocidad v'_z y $v'_z+dv'_z$. La invariabilidad del número de estas moléculas se expresará mediante la igualdad

$$n(z)\,f(v_z)\,dv_z\,dz=n(z')\,f(v'_z)\,dv'_z\,dz'.$$

Si el movimiento se efectúa en un campo de gravedad, las componentes horizontales (v_x, v_y) de la velocidad no varían, y la variación de v_z se determina del principio de conservación de la energía, según el cual

$$\frac{mv_z^2}{2}+mgz=\frac{mv_z'^2}{2}+mgz'.$$

Diferenciando esta igualdad (dados los valores constantes de z y z'), obtenemos la relación

$$v_z\,dv_z=v'_z\,dv'_z$$

entre los intervalos dv_z y dv'_z, en los cuales se hallan las velocidades verticales de las moléculas consideradas a las alturas z y z'. Los espesores de las capas dz y dz' se relacionan entre sí mediante la igualdad

$$\frac{dz}{v_z}=\frac{dz'}{v'_z},$$

que expresa simplemente que durante el tiempo $dt=dz/v_z$, en el cual la molécula atraviesa la capa dz a la altura z, en la altura z' recorrerá la distancia $dz'=v'_z\,dt$. Multiplicando término por término estas dos igualdades hallamos que

$$dv_z\,dz=dv'_z\,dz'.$$

Por eso, en la condición indicada más arriba de constancia del número de moléculas, las diferenciales de ambos lados de la igualdad se eliminan entre sí y nos da

$$n(z)\,f(v_z)=n(z')\,f(v'_z).$$

De aquí y con ayuda de la fórmula barométrica hallamos que

$$\frac{f(v'_z)}{f(v_z)}=\frac{n(z)}{n(z')}=e^{-\frac{mg}{kT}(z-z')}.$$

Recordando ahora que

$$mg(z-z')=\frac{mv_z'^2}{2}-\frac{mv_z^2}{2},$$

obtenemos que

$$f(v_z)\,e^{\frac{mv_z^2}{2kT}}=f(v'_z)\,e^{\frac{mv_z'^2}{2kT}},$$

es decir, este producto es constante, independiente de v_z. En otras palabras, la función $f(v_z)$ tiene el aspecto siguiente

$$f(v_z)=\text{const}\,e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}.$$

Prestemos atención a que la aceleración de la fuerza de la gravedad no ha entrado en esta fórmula. Así era de esperar, ya que el mecanismo del establecimiento de la distribución de las moléculas del gas según las velocidades, se basa en las colisiones de las moléculas entre sí, sin tener ninguna relación con el campo exterior. Esto último ha desempeñado solamente un papel secundario en la deducción expuesta: al introducir este campo, se ha relacionado la distribución según las velocidades con la ya conocida distribución de Boltzmann.

Hemos hallado la distribución de equilibrio de las moléculas según los valores de una sola componente de sus velocidades. La parte de moléculas que poseen al mismo tiempo determinados valores de las tres componentes de la velocidad, se obtendrá, evidentemente, multiplicando las partes de moléculas que posean determinados valores de cada una de las componentes por separado. En otras palabras, la función total de distribución tiene el aspecto siguiente:

$$f(v_x,\ v_y,\ v_z)=\text{const}\,e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}}e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}.$$

Sumando los exponentes y observando que la suma $v_x^2+v_y^2+v_z^2$ es el cuadrado v^2 de la magnitud absoluta de la velocidad, obtenemos definitivamente que

$$f=\text{const}\, e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Así tendremos que el número dN de moléculas del gas cuyas componentes de la velocidad están en los intervalos entre v_x, v_y, v_z y v_x+dv_x, v_y+dv_y, v_z+dv_z, es

$$dN=\text{const}\, e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, dv_x\, dv_y\, dv_z$$

(el coeficiente constante, const, se determina de la condición de que el número total de moléculas con todos los valores posibles de las velocidades, sea igual al número considerado N de moléculas del gas. Aquí no se dará el valor de este coeficiente). La fórmula obtenida se denomina *distribución de Maxwell — Boltzmann* o *distribución de Maxwell.*

Prestemos atención a la analogía entre esta fórmula y la distribución de Boltzmann para la densidad de un gas según el espacio en un campo exterior: en ambos casos tenemos la expresión exponencial de aspecto.

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}},$$

donde ε es la energía de la molécula: energía cinética $\frac{mv^2}{2}$ en el caso de distribución según las velocidades, o la energía potencial $U\ (x,\, y,\, z)$ en el campo exterior en el caso de distribución según el espacio. Esta expresión frecuentemente se denomina *factor de Boltzmann.*

Conocidas las tres componentes v_x, v_y, v_z, se determina la dirección y la magnitud de la velocidad de la molécula. Pero la distribución de las moléculas según la dirección de la velocidad es simplemente uniforme: en todas las direcciones, como término medio, se desplaza el mismo número de moléculas.

Esto se deduce de la distribución de Maxwell — Boltzmann, en la cual figura solamente la magnitud absoluta de la velocidad v. Pero esto se ve claramente de antemano, ya que si la distribución de las velocidades según las direcciones fuese no uniforme, en el gas habría cierta dirección preferente del movimiento de las moléculas, lo cual significaría que el gas

no está en reposo, sino que se desplaza en cierta dirección.

La distribución de Maxwell se puede transformar de manera que responda directamente a la pregunta sobre cual es la distribución de las moléculas del gas en valores absolutos de las velocidades, independientemente de la dirección. Para ello hay que sumar el número de moléculas que se diferencien en las magnitudes de las componentes de la velocidad v_x, v_y, v_z, siendo igual la suma $v^2=v_x^2+v_y^2+v_z^2$. Esto es fácil de hacer utilizando la siguiente analogía geométrica. Aplicando un sistema de coordenadas cuyos ejes expresen los valores de v_x, v_y, v_z, tendremos que el producto $dv_x\, dv_y\, dv_z$ representará el volumen de un paralelepípedo infinitamente pequeño de lados dv_x, dv_y, dv_z. Debemos sumar todos estos volúmenes elementales que están a la misma distancia del origen de coordenadas (está claro que v representará la longitud del «radio vector» en estas coordenadas). Estos volúmenes llenarán una capa esférica comprendida entre dos esferas concéntricas de superficies infinitamente próximas y de radios v y $v+dv$ respectivamente. El volumen de esta capa es igual al producto del área de la superficie esférica $4\,\pi v^2$ por el espesor dv de la capa.

Así, sustituyendo en la fórmula de la distribución de Maxwell — Boltzmann el producto $dv_x dv_y dv_z$ por $4\pi\, v^2 dv$, hallamos el número de moléculas de velocidades comprendidas en el intervalo de v y $v+dv$:

$$dN=\text{const}\, e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, v^2\, dv.$$

La expresión que en esta fórmula está delante de dv, representa el número de moléculas por intervalo unidad de velocidades. Como función de v, este valor tendrá el aspecto representado en la fig. 2. Será igual a cero cuando $v=0$; alcanzará el máximo cuando $v=v_0$ y después disminuirá rápidamente hacia cero con el ulterior aumento de la velo-

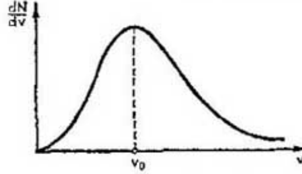


Fig. 2.

cidad. El máximo de la curva corresponde al valor $v_0=\sqrt{2kT/m}$, que es un poco menor que el de la velocidad eficaz v_T determinado en el § 50.

Como distintas moléculas poseen diferentes velocidades, al determinar las características medias es esencial de qué magnitud precisamente se ha de tomar el valor medio. Así, el valor medio del primer grado de la velocidad $\bar{v}$ no coincide, ni mucho menos, con la velocidad $v_T=\sqrt{\overline{v^2}}$ (que frecuentemente se denomina también cuadrática media para subrayar su origen). Con la distribución de Maxwell — Boltzmann se puede demostrar que $\bar{v}=0{,}92\ v_T$.

La distribución de Maxwell — Boltzmann deducida aquí para el gas monoatómico, en realidad se puede obtener también basándose en consideraciones teóricas más generales y tiene carácter universal. Es justa para el movimiento térmico de las moléculas y de los átomos de cualquier cuerpo. No obstante hay que subrayar que la distribución de Maxwell — Boltzmann se basa en la Mecánica clásica. Por eso su aplicación será justa cuando no se trate de fenómenos cuánticos, lo mismo que, en general, la aplicación de la Mecánica clásica al movimiento térmico.

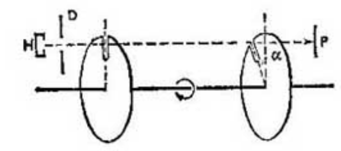


Fig. 3.

El estudio experimental de la distribución de las velocidades del movimiento térmico se efectúa mediante diferentes métodos, utilizando *los haces moleculares*. Estos últimos se obtienen introduciendo moléculas evaporadas de una sustancia que se calienta en un horno especial, en una cámara en la cual se ha hecho un vacío de tal grado, que las moléculas se introduzcan en ella prácticamente sin sufrir colisiones.

Uno de estos métodos se basa en la idea del selector mecánico de velocidades, que consiste en lo siguiente: en un espacio en el cual se ha hecho el vacío, giran dos discos circulares montados en un árbol común (a la distancia l) con ranuras radiales desplazadas entre sí en cierto ángulo α (fig. 3). Sobre estos discos se dirige desde el horno H, a través del diafragma D, el haz molecular. La molécula que pasa por la ranura

del primer disco a la velocidad v, alcanzará el segundo disco al cabo del tiempo $t=l/v$. Durante este tiempo, el disco girará un ángulo $\Omega t=\Omega l/v$, donde Ω es la velocidad angular de rotación. Por eso, a través de la ranura del segundo disco pasarán (y dejarán huella en la pantalla P) solamente las moléculas cuyas velocidades satisfagan la igualdad $\Omega l/v=\alpha$. Variando la velocidad de rotación de los discos y midiendo la densisad de las colisiones o bombardeo en la pantalla, se determina la relación de partículas y qué velocidad poseen.

La comprobación experimental de la distribución de Maxwell — Boltzmann se ha efectuado también observando la desviación del haz molecular en un campo de gravedad. Los átomos de cesio calentados en

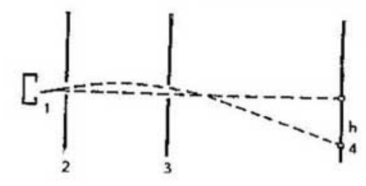


Fig. 4.

el horno 1 (fig. 4) salen despedidos por el orificio del horno y van a parar a una cámara en que se ha hecho el vacío. El delgado haz aislado por los diafragmas *2* y *3* se desvía hacia abajo debido al campo de gravedad, y lo capta el detector, delgado alambre caliente, horizontal de tungsteno 4, que se puede colocar a diferentes distancias h por debajo del eje del aparato (los átomos de cesio, después de incidir en el alambre lo abandonan de nuevo en forma de iones positivos, que recoge una placa cargada negativamente). La desviación h del átomo depende de su velocidad v (esta desviación, en los experimentos ha sido de décimas de milímitro, siendo la longitud del camino del haz igual a 2 m). Midiendo la intensidad del haz a diferentes distancias h, se halla la distribución de los átomos del haz según las velocidades.

§ 56. Trabajo y cantidad de calor

Al dilatarse, el cuerpo desplaza los cuerpos que lo rodean, es decir, produce un trabajo.

Veamos, por ejemplo, el gas que se halla en un recipiente cilíndrico tapado por un émbolo. Si el gas, al di-

latarse, desplaza al émbolo a una distancia infinitamente pequeña dh, realizará un trabajo dA igual al producto Fdh, donde F es la fuerza con que el gas actúa sobre el émbolo. Pero, según la definición de la presión $F=pS$, donde p es la presión del gas y S, el área del émbolo. Por eso $dA=pSdh$. Observando que el producto Sdh es el aumento del volumen del gas dV, hallamos definitivamente que

$$dA=p\,dV.$$

Esta simple e importante fórmula determina el trabajo en el proceso elemental de un cambio infinitamente pequeño del volumen del cuerpo. Se ve que este trabajo depende solamente de la presión del cuerpo y de la variación total de su volumen; pero no depende de su forma.
Para evitar incomprensiones hay que decir que esta aseveración no se refiere a los cuerpos sólidos, V. el § 101.

El trabajo dA es positivo al dilatarse el cuerpo ($dV>0$), en cuyo caso el cuerpo realiza un trabajo actuando sobre el medio que lo rodea. Por el contrario, al comprimirse el cuerpo ($dV<0$), el trabajo lo realizan los cuerpos que lo rodean actuando sobre el primero. En nuestra definición, el dA de este caso corresponde al trabajo negativo.

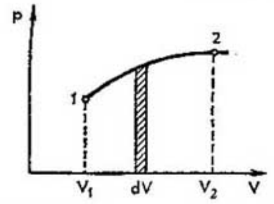


Fig. 5.

El trabajo producido en uno u otro proceso permite una interpretación geométrica clara, si se representa el proceso gráficamente mediante una curva en coordenadas p, V. Supongamos, por ejemplo, que la curva *1—2* de la fig. 5 representa la variación de la presión del gas al dilatarse. Al aumentar el volumen en dV, el trabajo realizado por el gas será igual a pdV, es decir, al área del rectángulo rayado infinitamente estrecho. Por eso, el trabajo total realizado por el gas al dilatarse desde el volumen V_1 hasta el volumen V_2, será la suma de los trabajos elementales dA

y se representará por el área $1\,2\,V_2V_1$ comprendida debajo de la curva y limitada por las dos líneas verticales extremas. De esta manera, el área del diagrama nos da directamente el trabajo realizado por el cuerpo en el proceso examinado.

Frecuentemente se opera con *procesos cíclicos*, en los que el cuerpo adquiere el estado inicial. Supongamos, por ejemplo, que en el gas se produce el proceso representado por la curva cerrada *1 a 2 b 1* de la fig. 6. En el trayecto *1 a 2*, el gas se dilata y produce el trabajo representado por el área de la superficie de

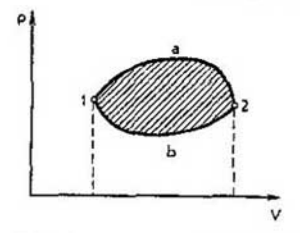


Fig. 6.

debajo de la curva *1 a 2*. En el trayecto *2 b 1*, el gas se comprime, por lo tanto, se efectúa un trabajo negativo y de magnitud igual al de la superficie de debajo de la curva *2 b 1*. El trabajo total realizado por el gas será igual, por consiguiente, a la diferencia de estas dos áreas, es decir, se representará por el área de la superficie rayada comprendida en la curva cerrada.

El trabajo total A realizado por el cuerpo al dilatarse desde cierto volumen V_1 hasta el volumen V_2, se expresa de manera muy simple en el proceso que transcurre a presión constante. Evidentemente, en este caso tendremos que

$$A = p\,(V_2 - V_1).$$

Determinemos también el trabajo realizado en la dilatación isotérmica de un gas perfecto. Para una molécula-gramo de gas, la presión es $p = RT/V$; por consiguiente:

$$dA = p\,dV = \frac{RT}{V}\,dV = RT\,d\ln V,$$

y como la temperatura T permanece constante, se puede escribir $dA = d\,(RT\ln V)$. De esto se desprende que el trabajo A es igual a la diferencia de los valo-

res de las magnitudes $RT \ln V$ al final y al principio del proceso, es decir:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Si el cuerpo no recibe de fuera ninguna energía, el trabajo de dilatación se realiza a expensas de la energía interna. Esta energía, que designaremos con la letra E, comprende la energía cinética del movimiento térmico de los átomos de la sustancia y la energía potencial de interacción mutua de los átomos.

Sin embargo, la variación de la energía interior del cuerpo en un proceso no coincide con el trabajo realizado. El caso es que el cuerpo puede adquirir (o ceder) energía directamente de otros cuerpos, sin necesidad de efectuar trabajo mecánico. La energía adquirida de esta manera de denomina *cantidad de calor*. Consideraremos que esta magnitud es positiva, si el cuerpo adquiere calor, y negativa, si lo cede.

De esta manera tenemos que la variación infinitamente pequeña de la energía interna del cuerpo se compone de dos partes: aumenta a costa de la cantidad de calor adquirido por el cuerpo (que designaremos por dQ) y disminuye a costa del trabajo dA realizado por el cuerpo. Por consiguiente podemos escribir

$$dE = dQ - p\,dV.$$

Esta importante relación expresa el principio de conservación de la energía en los procesos térmicos (o, como en este caso se denomina, *primer principio de la Termodinámica*).

Hay que subrayar que el trabajo y la cantidad de calor dependen no sólo del estado inicial y final del cuerpo, sino también del trayecto por donde se ha efectuado la variación del estado del cuerpo. Por esta razón no se puede hablar de «la cantidad de calor encerrada en el cuerpo», ni considerar el efecto térmico del proceso como la diferencia de estas cantidades de los estados inicial y final. Lo absurdo de tal concepto se revela sobre todo con evidencia en el proceso cíclico, en el cual el cuerpo vuelve al estado inicial; mientras que la cantidad total de calor absorbido (o cedido) no es igual a cero, ni mucho menos.

Solamente la energía interna E es, como se dice, *una función del estado*: en cada estado determinado, el cuerpo posee determinada energía. Por eso, la variación total de la energía en el proceso también es una mag-

nitud que depende solamente de los estados inicial y final (es la diferencia E_2-E_1 de energías de estos estados). La división de esta variación de enregía en cantidad de calor Q y en trabajo A no es unívoca y depende del camino seguido al pasar del estado inicial al final. En particular, en el proceso cíclico, la variación total de energía es igual a cero, mientras que la cantidad de calor Q absorbida por el cuerpo y el trabajo A realizado por el mismo son distintos de cero y se relacionan entre sí mediante la igualdad $Q=A$. En las mediciones térmicas, como unidad de cantidad de calor se ha utilizado hasta hace poco una unidad especial de energía, *la caloría* (*cal*). La definición de esta unidad como la cantidad de calor necesaria para elevar 1° la temperatura de 1 g de agua, no es bastante exacta, ya que la capacidad calorífica de la propia agua depende en algo de la temperatura. Debido a ello, ha habido distintas definiciones de caloría, que se diferencian algo, cuantitativamente, entre sí. La correspondencia aproximada entre caloría y julio es la siguiente:

$$1 \text{ cal} = 4{,}18 \text{ J}.$$

Si al absorber una cantidad dQ de calor, la temperatura del cuerpo se eleva en dT, la relación

$$C=\frac{dQ}{dT}$$

se denomina *capacidad calorífica* del cuerpo. No obstante, esta definición es insuficiente, ya que el calor necesario para calentar un cuerpo no sólo depende de la variación de la temperatura, sino también de otras condiciones en que se efectúa el calentamiento; hay que indicar qué ocurre con otras propiedades del cuerpo, además de la temperatura. Debido a esta plurivalencia puede haber distintas definiciones de capacidad calorífica.

Las más usadas en Física son las llamadas *capacidad calorífica a volumen constante* C_V *y capacidad calorífica a presión constante* C_p, que determinan la cantidad de calor al calentar un cuerpo manteniendo invariable el volumen o la presión respectivamente. Si el volumen permanece constante, $dV=0$ y $dQ=dE$, es decir, todo el calor se invierte en elevar la energía interna del cuerpo. Por eso podemos escribir

$$C_V=\left(\frac{dE}{dT}\right)_V.$$

El subíndice V de la derivada indica que la derivación se efectúa a valor constante de V. Esta indicación es necesaria, porque la energía del cuerpo depende no sólo de la temperatura, sino también de otras magnitudes que caracterizan el estado del cuerpo, y el resultado de la derivación depende de qué magnitud de éstas precisamente se supone constante.

Si al calentar un cuerpo la presión permanece constante, el calor se invertirá no sólo en el aumento de la energía interna, sino también en la realización de trabajo. En este caso la cantidad de calor se puede escribir así:

$$dQ = dE + p\,dV = d\,(E + pV),$$

ya que p=const. Vemos que esta cantidad de calor resulta igual a la variación de la magnitud

$$W = E + pV.$$

Esta magnitud se denomina *entalpía* (también se utilizan las denominaciones de *calor total* y *contenido térmico* o *calorífico*). Esta magnitud es una función determinada del estado del cuerpo, lo mismo que lo es la energía. Así tenemos que la capacidad calorífica a presión constante puede ser expresada como la derivada

$$C_p = \left(\frac{dW}{dT}\right)_p.$$

La capacidad calorífica C_p siempre es mayor que la C_V:

$$C_p > C_V.$$

A primera vista puede parecer que esta desigualdad está relacionada simplemente con el trabajo que ha de realizar el cuerpo dilatándose al calentarse (a presión constante). Sin embargo esto no es así, y la desigualdad se refiere de la misma manera a los cuerpos que se dilatan al calentarse, que a los (pocos) cuerpos cuyo volumen disminuye al calentarlos. En realidad es consecuencia de uno de los principios generales del estudio del calor, que consiste en lo siguiente:

La acción exterior que saca al cuerpo del estado de equilibrio térmico, estimula procesos en éste que tienden a contrarrestar esta acción debilitando el resultado de la misma. Así, por ejemplo, el calentamiento del cuerpo estimula los procesos relacionados con la absorción de calor, y viceversa, el enfriamiento

contribuye a que tengan lugar procesos en que se desprende calor. Esto es el denominado *principio de Le Chatelier-Braun*.

Supongamos que al cuerpo que se halla en equilibrio con el medio exterior, se le comunica cierta cantidad de calor, de manera que el volumen del cuerpo permanezca invariable, elevándose la temperatura cierta magnitud $(\Delta T)_V$. Como resultado de este calentamiento variará también la presión del cuerpo, de modo que se alterará la condición de equilibrio, según la cual la presión del cuerpo debe ser igual a la del medio que lo rodea. Según el principio de Le Chatelier-Braun, el restablecimiento del equilibrio, que acarrearía el restablecimiento de la presión inicial, debe ir acompañado de cierto enfriamiento. En otras palabras, la variación de la temperatura $(\Delta T)_p$ del cuerpo a presión constante, resulta menor que la variación $(\Delta T)_V$ a volumen constante (siendo la misma la cantidad de calor comunicada al cuerpo). Pero esto significa que para una misma variación de la temperatura se necesita más calor cuando la presión es constante, que cuando el volumen es constante.

En adelante recurriremos reiteradas veces al principio de Le Chatelier-Braun cuando se trate de la variación de dirección o sentido de una magnitud al variar otra.

§ 57. Capacidad calorífica de los gases

Como se supone que las moléculas del gas perfecto no interaccionan, la variación de la distancia media entre ellas al variar el volumen del gas, no debe influir en la energía interna de éste. En otras palabras, la energía interna del gas perfecto es una función solamente de la temperatura, y no del volumen o de la presión. De esto se deduce que la capacidad calorífica del gas $C_V = \frac{dE}{dT}$ también depende sólo de la temperatura. Lo mismo tenemos con la capacidad calorífica $C_p = \frac{dW}{dT}$; además hay que tener en cuenta que entre estas dos capacidades caloríficas del gas hay una relación muy simple.

Sea una molécula-gramo de un gas. La correspondiente capacidad calorífica se denomina *calor específico molar* (designémoslo con la letra minúscula c). Teniendo en cuenta la ecuación de estado $pV = RT$, la función térmica de un mol de gas está relacionada con

la energía interna mediante la ecuación

$$W = E + pV = E + RT.$$

Diferenciando esta igualdad en función de la temperatura, se obtiene que

$$c_p = c_V + R,$$

es decir, la diferencia de los calores específicos molares del gas, $c_p - c_V$, es igual a la constante de los gases

$$R = 8{,}3\,\frac{\text{J}}{\text{grad}\cdot\text{mol}} = 2\,\frac{\text{cal}}{\text{grad}\cdot\text{mol}}.$$

Es fácil hallar el calor específico molar de un gas monoatómico (como lo son los gases nobles). En este caso, la energía interna del gas es la suma de las energías cinéticas del movimiento de traslación de las partículas. Como, según la propia definición de temperatura, la energía cinética media de una partícula es igual a $\frac{3}{2}kT$, la energía interna de un mol de gas será

$$E = \frac{3}{2}N_0kT = \frac{3}{2}RT.$$

Por consiguiente, el calor molar

$$c_V = \frac{3}{2}R = 12{,}5\,\frac{\text{J}}{\text{grad}\cdot\text{mol}}, \quad c_p = \frac{5}{2}R = 20{,}8\,\frac{\text{J}}{\text{grad}\cdot\text{mol}}.$$

Observemos que estos valores no dependen en absoluto de la temperatura.

En adelante veremos que en muchos procesos, el papel de característica importante del gas lo desempeña la relación de los calores específicos c_p y c_V, generalmente designada mediante la letra γ:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V}.$$

Para los gases monoatómicos

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1{,}67.$$

El calor específico de los gases pluriatómicos es de origen más complejo que el de los gases monatómicos. La energía interna de los primeros se compone de las energías cinéticas del movimiento de traslación y de rotación de las moléculas y de la energía de los átomos que oscilan en el interior de la molécula. Con ello,

cada uno de estos tres movimientos aporta algo al calor específico del gas.
A propósito de ello, volvamos a la definición de temperatura dada en el § 50. Como la molécula en su movimiento de traslación tiene tres grados de libertad, se puede decir que a cada uno de ellos le corresponde una energía cinética media de $\frac{kT}{2}$. Según la Mecánica clásica, este mismo resultado se obtendría, en general, para todos los grados de libertad de la molécula relacionados tanto con el movimiento de traslación, como con el de rotación y oscilación de los átomos en ella. Sabemos también que en el movimiento de oscilación, el valor medio de la energía potencial es igual al valor medio de la energía cinética. Por eso, según la Mecánica clásica, la energía potencial térmica de cada grado oscilatorio de libertad de los átomos en el interior de la molécula sería también igual a $\frac{kT}{2}$. Como resultado se obtendría que cualquier gas debería poseer un calor específico constante, independiente de la temperatura, determinado enteramente por el número de grados de libertad de la molécula (y, por consiguiente, por el número de átomos de la misma). Sin embargo, en realidad, el movimiento oscilatorio de los átomos en el interior de la molécula repercute en el calor específico del gas solamente a temperaturas bastante elevadas. El caso es que este movimiento conserva el carácter de «oscilación del punto cero», no sólo a bajas temperaturas, sino también a temperaturas relativamente elevadas. La razón de ello se halla en la magnitud relativamente grande de la energía de estas oscilaciones del punto cero. La energía «del punto cero», por naturaleza, no depende de la temperatura, por consiguiente no se refleja en el calor específico. Así tenemos que en las moléculas de los gases diatómicos (nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y otros), las oscilaciones intramoleculares de los átomos «se incorporan» completamente al movimiento sólo a temperaturas de varios millares de grados. A menores temperaturas, su aportación en el calor específico disminuye rápidamente y ya a la temperatura de la habitación prácticamente no influye en el calor específico.
La energía del punto cero de rotación de las moléculas es muy pequeña. Por eso, la Mecánica clásica se puede aplicar a este movimiento muy pronto: para las moléculas diatómicas ya se puede aplicar a unos cuan-

tos grados de Kelvin (a excepción del gas más ligero, hidrógeno, que necesita una temperatura de unos 80° K).
A temperaturas próximas a la del ambiente, el calor específico de los gases diatómicos está relacionado, por lo tanto, sólo con los movimientos de traslación y de rotación de las moléculas y se aproxima mucho al valor teórico constante (basado en la Mecánica clásica):

$$c_V = \frac{5}{2}\ R = 20{,}8\,\frac{\text{J}}{\text{grad}\cdot\text{mol}}, \quad c_p = \frac{7}{2}\,R = 29{,}1\,\frac{\text{J}}{\text{grad}\cdot\text{mol}}.$$

La relación de los calores específicos es $\gamma = \frac{7}{5} = 1{,}4$.
Señalemos que «en la región cuántica», las energías medias de los movimientos térmicos de traslación y de oscilación del gas (y con ellos, el calor específico del gas) resultan dependientes no sólo de la temperatura, sino también de las propiedades «individuales» de las moléculas: de sus momentos de inercia y de la frecuencia de las oscilaciones.
Precisamente por esta causa, estas energías, a diferencia de la energía del movimiento de traslación, no pueden servir para definir directamente la temperatura.
Un carácter mucho más complejo posee el calor específico de los gases poliatómicos. Los átomos de una molécula poliatómica pueden realizar distintos tipos de oscilaciones con diferentes energías «del punto cero». Con el aumento de la temperatura, estas oscilaciones, una tras otra, se «incorporan» gradualmente al movimiento térmico con lo cual aumenta el calor específico del gas. No obstante, puede que no lleguen a incorporarse todas las oscilaciones, ya que a elevadas temperaturas puede iniciarse la desintegración de las moléculas.
Recordemos de nuevo que todo lo dicho se refiere al gas considerado perfecto. A grandes compresiones, cuando las propiedades del gas se hacen sensiblemente diferentes de las del gas perfecto, varía tambien el calor específico debido a la aportación de la interacción de las moléculas en la energía interna del gas.

§ 58. Cuerpos condensados

La sencillez de las propiedades térmicas del gas perfecto, que permite una ecuación de estado común para todos los gases, se debe al pequeño papel desempeñado por la interacción de las moléculas del gas. Sin em-

bargo, en los cuerpos condensados, la interacción de las moléculas desempeña un papel primordial, debido a lo cual, las propiedades térmicas de estos cuerpos tienen un carácter individual mucho mayor y resulta imposible establecer una ecuación de estado más o menos común.

Los cuerpos condensados, en oposición a los gases, poseen una compresibilidad muy pequeña. Para caracterizar la compresibilidad de la sustancia se utiliza generalmente *el coeficiente de compresibilidad*, definido como

$$\varkappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dp}\right)_T;$$

la derivada del volumen con respecto a la presión se toma a temperatura constante, es decir, caracteriza el proceso de compresión isotérmica (esta derivada es negativa: al aumentar la presión, el volumen disminuye y el signo menos es para obtener una magnitud positiva). Está claro que $\varkappa$ tiene dimensiones inversas a las de la presión.

Como ejemplo aduzcamos los valores del coeficiente de compresibilidad (por baria) de algunos líquidos (a la temperatura ambiente y presión atmosférica):

Mercurio	$0{,}4\cdot10^{-5}$ barias^{-1}
Agua	$4{,}9\cdot10^{-5}$ "
Alcohol	$7{,}6\cdot10^{-5}$ "
Eter	$11{,}5\cdot10^{-5}$ "

El coeficiente de compresibilidad de la mayoría de los cuerpos sólidos es menor aún:

Diamante	$0{,}16\cdot10^{-6}$ barias^{-1}
Hierro	$0{,}61\cdot10^{-6}$ "
Cobre	$0{,}76\cdot10^{-6}$ "
Aluminio	$1{,}4\cdot10^{-6}$ "
Vidrio	$2{,}7\cdot10^{-6}$ "
Cesio	$62\cdot10^{-6}$ "

Para compararlo veamos a qué es igual la compresibilidad del gas. En la compresión isotérmica, el volumen del gas disminuye inversamente proporcional a la presión según la ecuación $V = RT/p$. Colocando esta expresión en la del coeficiente $\varkappa$ definida más arriba y diferenciando, obtenemos que

$$\varkappa = \frac{1}{p}.$$

A la presión de una baria, la compresibilidad del gas $\varkappa=1$ baria^{-1}.
Otra magnitud utilizada para caracterizar las propiedades térmicas de los cuerpos condensados, es *el coeficiente de dilatación térmica*, que es

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_p;$$

donde el subíndice p de la derivada indica que el calentamiento del cuerpo se efectúa a presión constante.
La mayoría de los cuerpos se dilatan al calentarlos (el coeficiente α es positivo). Esto es completamente natural, ya que se intensifica el movimiento térmico y con ello como si se empujase a las moléculas. Sin embargo hay excepciones de esta regla. Así, por ejemplo, en el intervalo de temperaturas desde 0° C hasta 4° C, el agua, al calentarse disminuye de volumen. También se comprime al calentar el helio líquido a temperaturas inferiores a 2,19° K (el llamado helio II, V. el § 74).
Aduzcamos como ejemplo los coeficientes de dilatación térmica de varios líquidos (a la temperatura ambiente):

Mercurio	$1{,}8\cdot10^{-4}$	grad^{-1}
Agua	$2{,}1\cdot10^{-4}$	„
Alcohol	$10{,}8\cdot10^{-4}$	„
Eter	$16{,}3\cdot10^{-4}$	„

Para comparación recordemos que el coeficiente de dilatación térmica de los gases se halla colocando el valor $V=RT/p$ en la ecuación de α, obteniendo así que $\alpha=1/T$, lo cual, siendo $T=293°$ K, nos da que $\alpha=3{,}4\cdot10^{-3}$.
El coeficiente de dilatación térmica de los cuerpos sólidos es menor aún:

Hierro	$3{,}5\cdot10^{-5}$	grad^{-1}
Cobre	$5{,}0\cdot10^{-5}$	„
Vidrio	$2{,}4$—$3{,}0\cdot10^{-5}$	„

Es muy pequeño, sobre todo, el coeficiente de dilatación térmica del invar, aleación de 64% de hierro y 36% de níquel ($\alpha=3\cdot10^{-6}$), y del cuarzo fundido ($\alpha=1{,}2\cdot10^{-6}$). Estos materiales se utilizan ampliamente para preparar las partes de los instrumentos en que se quiera evitar variaciones de las dimensiones al oscilar la temperatura.

En el § 45 se ha indicado que la dilatación térmica de los cristales (no cúbicos) transcurre de distinta manera según las diferentes direcciones. Esta diferencia puede ser muy considerable. Así, por ejemplo, en la dilatación térmica del cristal de cinc, las dimensiones lineales según la dirección del eje hexagonal aumentan 4,5 veces más rápidamente que en las direcciones perpendiculares a este eje.

El calor específico de los cuerpos condensados, como el de los gases, generalmente aumenta con la temperatura.

El calor específico del cuerpo sólido está relacionado con la energía de los átomos, que realizan oscilaciones térmicas pequeñas alrededor de las posiciones de equilibrio. Al aumentar la temperatura, este calor específico tiende hacia determinado límite, correspondiente al estado en que las oscilaciones de los átomos se pueden analizar con ayuda de la Mecánica clásica. Como todo el movimiento de los átomos tiene carácter oscilatorio, a cada uno de los tres grados de libertad debería corresponderle una energía media igual a kT: a la razón de $\frac{kT}{2}$ por cada una de las energías medias cinética y potencial (como se ha explicado en el párrafo anterior). En total, la energía media correspondiente a un átomo del cuerpo sólido debería ser igual a $3kT$.

Sin embargo, este límite nunca se alcanza en compuestos más o menos complejos, ya que antes de alcanzarlo se funde o se descompone la sustancia. Para muchos elementos, el valor límite del calor específico se alcanza a las temperaturas corrientes, así que el calor específico de un átomo-gramo de un elemento sólido es aproximadamente

$$c = 3R = 25 \frac{\text{J}}{\text{grad} \cdot \text{mol}} = 6 \frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{mol}}$$

(esta relación expresa la denominada *ley de Dulong y Petit*).

Hablando de calor específico de un cuerpo sólido, a sabiendas no hemos diferenciado el calor específico a presión constante del calor específico a volumen constante. Generalmente, el calor específico que se mide es el correspondiente a presión constante, pero en general, la diferencia entre el c_p y el c_V de los cuerpos sólidos es muy pequeña (así, por ejemplo, en el hierro tenemos que $\gamma = c_p/c_V = 1,02$). Esto se debe a que el coeficiente de dilatación térmica de los cuerpos sólidos es muy pequeño.

El caso es que hay una relación general que liga la diferencia de las capacidades caloríficas $C_p - C_V$ con el coeficiente α de dilatación térmica y la compresibilidad $\varkappa$ de cualquier cuerpo:

$$C_p - C_V = \frac{T\alpha^2}{\rho\varkappa}$$

(aquí ρ es la densidad de la sustancia y C_p y C_V, los calores específicos, es decir, las capacidades caloríficas de 1 g de sustancia); así vemos que la diferencia $C_p - C_V$ es proporcional al cuadrado del coeficiente α.

Al bajar la temperatura, disminuye el calor específico del cuerpo sólido y tiende a cero en el cero absoluto. Esto es consecuencia del postulado general, denominado *teorema* (del calor) *de Nernst* según el cual, a temperaturas suficientemente bajas, todas las magnitudes que caracterizan al cuerpo condensado, dejan de depender de la temperatura del mismo.

En particular, al acercarse al cero absoluto, dejan de depender la temperatura, la energía y la entalpía del cuerpo; por eso tienden a cero los calores específicos C_p y C_V, que son las derivadas de estas magnitudes según la temperatura.

Del teorema de Nernst se desprende también que cuando $T \rightarrow 0$, tiende también a cero el coeficiente de dilatación térmica, ya que el volumen del cuerpo deja de depender de la temperatura.

Capítulo VIII

PROCESOS TERMODINÁMICOS

§ 59. Proceso adiabático.

Estudiemos ahora unos cuantos procesos termodinámicos de los más simples.

Es muy simple el proceso de expansión del gas en el vacío: al principio, el gas se halla en una parte del recipiente separada del resto por un tabique y después de abrir el orificio del tabique, el gas ocupa todo el recipiente. Como en esta expansión, el gas no efectúa ningún trabajo, la energía permanecerá constante: la energía E_1 del gas antes de la expansión será igual a la energía E_2 después de la misma,

$$E_1 = E_2.$$

La energía del gas perfecto depende, como ya se sabe, sólo de la temperatura; por eso, de la constancia de la energía se desprende la constancia de la temperatura del gas perfecto al expansionarse en el vacío. Sin embargo, la temperatura de los gases bastante alejados del perfecto, varía al expansionarse en el vacío.

El proceso de expansión del gas denominado *adiabático*, se diferencia en mucho del de expansión en el vacío. El proceso adiabático desempeña un gran papel y aquí lo estudiaremos detalladamente.

Para el proceso adiabático es característico que el gas permanezca todo el tiempo bajo una presión exterior igual a la elasticidad del propio gas. Otra condición del carácter adiabático consiste en que, durante todo el proceso, el gas permanece aislado térmicamente del medio ambiente, es decir, no cede ni adquiere calor de ninguna parte.

Lo más sencillo es representarse la expansión o compresión adiabática del gas que se halla en un recipiente cilíndrico aislado térmicamente y con un émbolo. Si el émbolo se saca bastante lentamente, el gas se expansionará siguiendo al émbolo y la presión en cada instante corresponderá al volumen total que ocupe en el momento dado. Aquí, las palabras «bastante lentamente» indican que la lentitud del proceso debe ser tal, que en el gas haya tiempo de establecerse el equilibrio térmico correspondiente a la posi-

ción instantánea del émbolo. Si por el contrario, el émbolo se sacase rápidamente, el gas no tendría tiempo para seguirlo y detrás del émbolo se crearía una región de bajas presiones hacia la cual se expansionaría el gas (de manera análoga, al introducir rápidamente el émbolo, debajo del mismo se crearía una región de presión elevada). Este proceso no sería adiabático. Prácticamente, esta condición de lentitud, en el caso dado, se cumple con facilidad. El análisis demuestra que esta condición se infringiría solamente cuando el émbolo se desplazase a velocidades comparables con la del sonido en el gas. Por eso, en la realización práctica de la expansión adiabática, en primer lugar se plantea la condición de aislamiento térmico, que exige «bastante rapidez» del proceso, durante el cual el gas no ha de tener tiempo de intercambiar calor con el medio exterior. Está claro que esta condición es compatible por completo con la condición señalada antes de «con bastante lentitud», y depende del minucioso aislamiento térmico del recipiente y se puede decir que tiene un carácter secundario, no relacionado con la propia naturaleza del proceso. Por esta causa, en Física se caracteriza el proceso adiabático precisamente como proceso que satisface, en primer lugar, la condición de «bastante lentitud», condición de carácter fundamental. En el § 62 volveremos a tratar del papel de esta condición. En el proceso adiabático ya no se puede afirmar que la energía interna del propio gas permanece constante, ya que el gas, en la expansión, efectúa un trabajo (o, en la compresión, se invierte un trabajo en comprimirlo). La ecuación general del proceso adiabático se obtiene si en la relación $dQ=dE+pdV$ se coloca la cantidad de calor dQ igual a cero en correspondencia con la condición de aislamiento térmico. De esta manera, una variación infinitamente pequeña del estado del cuerpo en el proceso adiabático se caracteriza por la ecuación:

$$dE+p\,dV=0.$$

Apliquemos esta ecuación a la expansión (o compresión) adiabática del gas perfecto. Para simplificar consideraremos que todas las magnitudes se refieren a un mol de gas.

La energía del gas perfecto es función solamente de la temperatura, teniendo presente que la derivada $\frac{dE}{dT}$ es

el calor específico c_V; por consiguiente, en la ecuación del proceso adiabático se puede sustituir dE por $c_V dT$:

$$c_V\, dT + p\, dV = 0.$$

Colocando aquí $p = RT/V$ y dividiendo toda la ecuación por T, se obtiene la siguiente relación:

$$c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0.$$

Supongamos ahora que el calor específico del gas en el intervalo de temperaturas que nos interesa es constante (recordemos que para los gases monoatómicos esto se cumple siempre, y para los diatómicos, en considerable parte del intervalo de temperaturas). En este caso, la relación obtenida se puede escribir en la forma

$$d\,(c_V \ln T + R \ln V) = 0,$$

de donde,

$$c_V \ln T + R \ln V = \text{const},$$

o, después de potenciar,

$$T^{c_V} V^R = \text{const}.$$

Por último, recordando que para el gas perfecto $c_p - c_V = R$ y elevando la igualdad a la potencia $1/c_V$, escribiremos la igualdad en la forma definitiva:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const},$$

donde $\gamma = c_p/c_V$.
Así se ve que en el proceso adiabático, la temperatura y el volumen del gas perfecto varían de manera que el producto $TV^{\gamma-1}$ permanece constante. Como γ siempre es mayor que la unidad, $\gamma - 1 > 0$ y, por consiguiente, la expansión adiabática va acompañada de enfriamiento, y la compresión, de calentamiento del gas.
Combinando la ecuación escrita con la fórmula $pV = RT$, se puede obtener una relación análoga que enlace la variación de la temperatura y la presión en el proceso adiabático,

$$Tp^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{const},$$

y la relación

$$pV^{\gamma} = \text{const},$$

que enlaza la presión con el volumen (esta última ecuación se denomina *ecuación adiabática*).

En la expansión isotérmica del gas, la presión disminuye, siendo inversamente proporcional a la primera potencia del volumen V, mientras que en la adiabática, como se ve, la presión es inversamente proporcional a V^{γ}, es decir, disminuye con mayor rapidez (ya que $\gamma > 1$). Si se representan estos procesos gráficamente en un diagrama p, V, se obtendrán dos curvas: una isoterma y otra adiabata (que se cortan en un punto p_0, V_0 que representa el estado inicial del gas), y la segunda curva tendrá mayor pendiente que la primera (fig. 1).

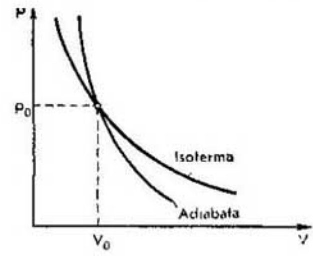


Fig. 1.

Esta propiedad se puede formular de otra manera, si se considera la variación del volumen como función de la presión (es decir, dándole un giro de 90° a la fig. 1) y se caracteriza esta dependencia mediante el coeficiente de compresibilidad $\varkappa = -\frac{1}{V}\frac{dV}{dp}$ (V. el § 58 donde se ha tenido en cuenta el caso isotérmico). Entonces es fácil ver que la compresibilidad adiabática del gas es menor que la isotérmica

$$\varkappa_{adiab.} < \varkappa_{isot.}$$

Esta desigualdad deducida aquí para los gases, en realidad es justa para todos los cuerpos, y es consecuencia del principio de Le Chatelier-Braun.

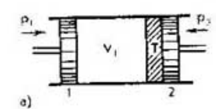
Por el contrario, otra propiedad del proceso adiabático del gas, calentamiento del gas en la compresión, no es una propiedad universal de la compresión adiabática de cualquier cuerpo. Esto se ve del mismo principio de Le Chatelier-Braun. Si se comprime un cuerpo sin comunicarle calor (que pueda influir en la temperatura del mismo), la temperatura de éste variará de manera que se oponga a la compresión. Para la inmen-

sa mayoría de los cuerpos, los que se dilatan al calentarse, esto significa que en la compresión adiabática la temperatura debe elevarse (y viceversa, bajar en la expansión). Pero de estos mismos razonamientos se ve claro que si el volumen del cuerpo disminuye al calentarlo, su compresión adiabática irá acompañada de un enfriamiento.

§ 60. Efecto Joule-Thomson

Considerable interés representan los procesos en los cuales el gas o el líquido pasa de manera estable de una presión a otra sin intercambiar calor con el medio ambiente. *La estabilidad* del proceso, en este caso, indica que las dos presiones permanecen constantes durante todo el flujo de gas o líquido.

Este paso, hablando en general, va acompañado de un flujo de gas (o de líquido) a cierta velocidad distinta de cero. No obstante, esta velocidad artificialmente se puede reducir y hacer muy pequeña, si se le hace pasar de una presión a otra a través de un obstáculo que produzca gran rozamiento (tal obstáculo puede ser, por ejemplo, un tabique poroso o un pequeño orificio).



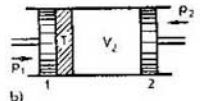


Fig. 2.

El paso estable de un gas aislado térmicamente de una presión a otra sin adquirir velocidad más o menos considerable, se denomina *efecto* o *expansión de Joule-Thomson*.

Esquemáticamente, el efecto Joule-Thomson se puede representar como el paso del gas que se halla en un recipiente cilíndrico, a través de un tabique poroso T (fig. 2, a, b), en el cual la constancia de las presiones a ambos lados del tabique se consigue mediante dos émbolos *1* y *2*, con los cuales se mantienen las presiones necesarias p_1 y p_2.

Supongamos que el gas, al principio ocupe el volumen V_1 entre el émbolo *1* y el tabique T (fig. 2, a). Desplacemos hacia el interior del cilindro el émbolo *1* y hacia fuera el émbolo *2*, conservando siempre invariables las presiones p_1 y p_2 sobre los émbolos. Como resultado, el gas, infiltrándose a poca velocidad a través del tabique poroso, ocupará el volumen V_2

entre el tabique y el émbolo *2* y se hallará a la presión p_2 (fig. 2, *b*).

Como en este proceso no hay intercambio de calor con el medio circundante, el trabajo realizado por los émbolos debe ser igual a la variación de la energía interna del gas. Como las presiones del gas durante el proceso permanecen constantes, el trabajo realizado por el émbolo *1* al expulsar el gas del volumen V_1, será igual simplemente al producto p_1V_1. En lo que se refiere al émbolo *2*, tendremos que el gas, al pasar a través del tabique, realiza un trabajo. Por eso, el trabajo total realizado por los émbolos con el gas será igual a $p_1V_1 - p_2V_2$. Este trabajo, como ya se ha dicho, debe ser igual al incremento de la energía interna del gas:

$$p_1V_1 - p_2V_2 = E_2 - E_1,$$

donde E_1 y E_2 son las energías internas de la cantidad de gas considerado en los estados inicial y final respectivamente. Por eso

$$E_1 + p_1V_1 = E_2 + p_2V_2,$$

o

$$W_1 = W_2,$$

donde $W = E + pV$ es la entalpia.

De esta manera, en el efecto Joule-Thomson se conserva la entalpia del gas.

Para el gas perfecto, tanto la energía como la entalpia dependen solamente de la temperatura. Por eso, a igualdad de entalpias, habrá igualdad de temperaturas. En otras palabras, si el efecto Joule-Thomson transcurre en un gas perfecto, la temperatura no varía. En los gases reales, la temperatura varía en el efecto Joule-Thomson y esta variación puede ser considerable. Por ejemplo, el aire, al expansionarse a la temperatura ambiente desde la presión de 200 atm hasta la presión de 1 atm, se enfría aproximadamente en 40°.

A temperaturas bastante elevadas, todos los gases al expansionarse se calientan en el efecto Joule-Thomson, y a temperaturas más bajas (y presiones no muy elevadas), se enfrían; por consiguiente, hay una temperatura (*punto* o *temperatura de inversión*), a partir de la cual la variación de la temperatura en el efecto Joule-Thomson cambia de signo. La posición del punto de inversión depende de la presión y es diferente para los distintos gases. Por

ejemplo, el aire, ya a la temperatura ambiente se enfría en la expansión Joule-Thomson, mientras que para conseguir el mismo efecto en el hidrógeno, hay que enfriarlo previamente lo menos hasta la temperatura de unos 200° K, y el helio, hasta 40° K.
La variación de la temperatura en el efecto Joule-Thomson se utiliza ampliamente en la técnica para licuar gases. En este caso, para disminuir la velocidad del gas se utiliza un orificio pequeño corriente (llamado válvula de estrangulación) y todo el proceso se denomina *estrangulación*.

§ 61. Flujo estacionario

En el efecto Joule-Thomson, el gas pasa de manera estable de una presión a otra, eliminándose artificialmente la velocidad de la corriente del gas mediante el rozamiento. No obstante, los resultados obtenidos al estudiar este proceso son fáciles de generalizar para cualquier flujo estacionario de gas (o de líquido) aislado térmicamente que fluye a una velocidad distinta de cero.
La diferencia consiste únicamente en que en este caso ya no se puede despreciar la energía cinética del gas que fluye. El trabajo realizado con el gas se invierte en aumentar la energía del mismo; pero ahora, en esta energía entra no sólo la energía interna, sino también la cinética del movimiento como un todo. En otras palabras, para el flujo estacionario de un gas o líquido se cumple la relación

$$\frac{Mv^2}{2}+E+pV=\text{const},$$

o

$$\frac{Mv^2}{2}+W=\text{const},$$

donde W y M son la entalpia y la masa de cierta cantidad de sustancia, y v, la velocidad de la misma en el flujo. Esta ecuación indica que la magnitud $\frac{Mv^2}{2}+W$ de esta cantidad de sustancia es la misma en cualquier lugar en que se halle.
En el caso en que haya necesidad de tener en cuenta también la energía potencial en un campo gravitatorio (al fluir un líquido, ya que para el gas esto no es esencial), se puede escribir, de manera análoga, que

$$\frac{Mv^2}{2}+Mgz+E+pV=\text{const},$$

donde z es la altura a que se halla el lugar dado del flujo.

Supongamos que el movimiento del flujo no va acompañado de rozamiento considerable alguno, tanto en el interior de la misma sustancia que fluye, como por parte de cualquier obstáculo exterior (este caso, en cierto sentido es el opuesto al efecto Joule-Thomson, en el cual el rozamiento desempeña un papel considerable). En estas condiciones se puede considerar que no sólo el flujo, en su totalidad, está aislado térmicamente del medio exterior (como se ha considerado al principio), sino también el movimiento de cada parte independiente de la sustancia. De haber rozamiento considerable, esto no ocurriría así, ya que el calor del rozamiento se desprendería en el interior del flujo. En otras palabras, se puede considerar que en el proceso del movimiento, cada parte de la sustancia se expansiona (o se comprime) adiabáticamente.

Examinemos, por ejemplo, en estas condiciones, la salida del gas de un recipiente en el cual se halla a la presión p diferente de la atmosférica p_0. Si la efusión se produce a través de un orificio suficientemente pequeño, la velocidad del gas en el interior del recipiente se puede considerar igual a cero. La velocidad del chorro que sale v se determinará de la igualdad.

$$W_0 + \frac{v^2}{2} = W$$

(aquí se ha supuesto que la masa M es igual a 1 g, de manera que W y W_0 son las entalpias de 1 g de gas en el interior del recipiente y en el chorro que sale). Si consideramos perfecto el gas y su calor específico independiente de la temperatura, de la fórmula $C_p = \frac{dW}{dT}$, o de la $dW = C_p dT$ (V. el § 56), se desprende que $W - W_0 = C_p(T - T_0)$, de donde

$$v^2 = 2C_p(T - T_0).$$

Por último, la temperatura T_0 del chorro que sale se puede expresar en función de la temperatura T del gas del recipiente mediante la ecuación de la expansión adiabática del gas obtenida en el § 59, según la cual el producto $Tp^{-(\gamma-1)/\gamma}$ permanece constante:

$$T_0 = T\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Así, definitivamente obtenemos la siguiente fórmula

que determina la velocidad del flujo del gas:

$$v^2=2C_pT\left[1-\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right].$$

El flujo de los líquidos, debido a la relativamente pequeña compresibilidad, como regla, no va acompañado de variación considerable del volumen. En otras palabras, el líquido que fluye se puede considerar incompresible, de densidad constante.

La ecuación de la corriente estacionaria (sin rozamiento) de estos líquidos es de aspecto muy simple. En este caso, la ecuación general del proceso adiabático ($dE+pdV=0$) se reduce simplemente a $dE=0$, ya que $dV=0$ debido a la incompresibilidad del líquido. De otra manera, la energía E permanece constante y, por lo tanto, se puede prescindir de ella en la parte izquierda de la ecuación

$$\frac{Mv^2}{2}+E+pV+Mgz=\text{const},$$

Dividiendo esta ecuación por la masa M y observando que la relación M/V es la densidad ρ del líquido, hallamos en definitiva que a lo largo del flujo estacionario aislado térmicamente de un líquido incompresible que se desplaza sin rozamiento, permanece constante la magnitud siguiente:

$$\frac{v^2}{2}+\frac{p}{\rho}+gz=\text{const}.$$

Esta es la denominada *ecuación de Bernoulli*.

Como ejemplo veamos el movimiento de un líquido por un tubo de sección variable. Para simplificar consideraremos que el tubo está dispuesto horizontalmente. En este caso, la fuerza de la gravedad no influirá en el movimiento y la ecuación de Bernoulli será

$$\frac{v^2}{2}+\frac{p}{\rho}=\frac{v_0^2}{2}+\frac{p_0}{\rho},$$

donde v_0 y v son las velocidades de la corriente en dos secciones cualesquiera del tubo, y p_0 y p, las correspondientes presiones. Si las áreas de estas secciones son respectivamente S_0 y S, los volúmenes del líquido que pasa por ellas en 1 s serán v_0S_0 y vS; y como el líquido se supone incompresible, $vS=v_0S_0$, de donde

$$v=v_0\frac{S_0}{S},$$

es decir, la velocidad de un líquido incompresible en una sección cualquiera es inversamente proporcional al área de ésta. Colocando este valor de v en la ecuación de Bernoulli se obtiene la relación que une la presión con el área de la sección

$$p = p_0 + \frac{\rho}{2}(v_0^2 - v^2) = p_0 + \frac{\rho v_0^2}{2}\left(1 - \frac{S_0^2}{S^2}\right)$$

Se ve que en los lugares más anchos del tubo, la presión es mayor que en los estrechos.

Apliquemos ahora la ecuación de Bernoulli para determinar la velocidad del chorro del líquido que sale de un recipiente a través de un pequeño orificio. Como la superficie del orificio se considera pequeña en comparación con la de la sección transversal del recipiente, la velocidad con que disminuye el nivel del líquido del recipiente, se puede despreciar. Teniendo en cuenta, además, que la presión en la superficie del líquido del recipiente y la del chorro son iguales a la atmosférica, de la ecuación de Bernoulli obtenemos que

$$\frac{v^2}{2} + gz_1 = gz_2,$$

donde v es la velocidad de salida del chorro, y z_2 y z_1, las alturas de la superficie del líquido del recipiente y del lugar de salida del líquido; por consiguiente,

$$v = \sqrt{2gh},$$

donde $h = z_2 - z_1$. Esta fórmula se denomina *fórmula* o *teorema de Torricelli* e indica que la velocidad de salida del líquido por un pequeño orificio coincide con la de caída del cuerpo desde la altura h igual a la altura de la columna de líquido del recipiente que está por encima del orificio.

§ 62. Irreversibilidad de los procesos termodinámicos

Los movimientos mecánicos de los cuerpos materiales realizados según las leyes de la Mecánica, se distinguen por la siguiente propiedad excepcional: cualquiera que sea el movimiento mecánico del cuerpo, siempre se puede efectuar el movimiento contrario, es decir, un movimiento en el cual el cuerpo pasa por los mismos puntos del espacio a la misma velocidad que en el movimiento directo; pero en sentido opues-

to. Sea, por ejemplo, un cuerpo lanzado en un campo gravitatorio formando cierto ángulo con el horizonte. Después de describir determinada trayectoria, caerá sobre la Tierra en cierto lugar. Si ahora se lanza el cuerpo desde este mismo lugar, con el mismo ángulo con que ha caído y a la misma velocidad, el cuerpo describirá la misma trayectoria, pero en sentido contrario, y caerá en el lugar inicial (a condición de que se pueda despreciar la resistencia del aire).

Esta *reversibilidad* de los movimientos mecánicos se puede formular de otro modo, a saber: como simetría de los tiempos futuro y pasado, es decir, simetría en la variación del signo del tiempo. La simetría de los movimientos mecánicos se deduce directamente de las propias ecuaciones del movimiento. Efectivamente, al cambiar el signo del tiempo, cambia el signo y la velocidad de la partícula, mientras que la aceleración que entra también en la ecuación, conserva el signo.

Otra cosa completamente distinta tenemos en los fenómenos termodinámicos. Si se produce un proceso termodinámico, como regla general es imposible el proceso inverso, es decir, el proceso en el cual se producen los mismos estados termodinámicos, pero en sentido contrario. En otras palabras, los procesos termodinámicos son procesos *irreversibles*.

Si, por ejemplo, se ponen en contacto dos cuerpos de diferente temperatura, el más caliente le cederá calor al menos caliente; pero el proceso contrario, el paso espontáneo de calor de un cuerpo menos caliente al más caliente, nunca se efectúa.

Tan irreversible como éstos es el proceso de la expansión del gas en el vacío indicado en el § 59. El gas se expande por el orificio a ambos lados de la pared, pero nunca podrá, sin ayuda ajena, reunirse de nuevo espontáneamente en una mitad del recipiente.

En general, cualquier sistema de cuerpos abandonado a su propio albedrío, tiende a pasar al estado de equilibrio térmico, en el cual los cuerpos están en reposo entre sí poseyendo la misma temperatura y presión. Alcanzado este estado, el sistema no sale del mismo espontáneamente. En otras palabras, todos los fenómenos termodinámicos acompañados de procesos de aproximación al equilibrio térmico, son irreversibles. Así, son irreversibles todos los procesos con rozamiento entre los cuerpos en movimiento. El rozamiento causa un frenado gradual del movimiento (transformándose en calor la energía cinética), es decir,

origina una aproximación al estado de equilibrio en el cual no hay movimiento. Por esta causa, en particular, es irreversible el efecto Joule-Thomson, en el cual el gas pasa a través del obstáculo con gran fricción.

En uno u otro grado son irreversibles todos los procesos termodinámicos que transcurren en la naturaleza. No obstante, en algunos casos el grado de irreversibilidad puede resultar tan insignificante, que el proceso se puede considerar reversible con un grado bastante elevado de exactitud.

De lo dicho se desprende claramente que para conseguir la reversibilidad hay que excluir del sistema, si esto es posible, cualquier proceso que tienda al equilibrio térmico. Así, no debe haber paso de calor directamente del cuerpo más caliente al menos caliente, ni debe haber rozamiento en el movimiento de los cuerpos.

Ejemplo de proceso en alto grado reversible (en el caso ideal, completamente reversible), es el de expansión o compresión adiabática del gas estudiado en el § 59. La condición de aislamiento térmico excluye el cambio directo de calor con el medio circundante. «La suficiente lentitud» del movimiento del émbolo asegura el que no haya procesos irreversibles de expansión del gas en el vacío, que surgiría de desplazarse rápidamente el émbolo. En ello se encierra el sentido de esta condición. Se sobreentiende que en la práctica, incluso en este caso, siempre quedan ciertas fuentes de irreversibilidad (imperfección del aislamiento térmico del recipiente con gas, rozamiento en el movimiento del émbolo).

«La lentitud» es, en general, la peculiaridad característica de los procesos reversibles. El proceso debe ser tan lento, que los cuerpos que intervienen tengan tiempo en todo momento de hallarse en estado del equilibrio correspondiente a las condiciones externas del momento dado (en el ejemplo de expansión del gas, éste debe tener tiempo de seguir al émbolo manteniéndose homogéneo en todo el volumen). La reversibilidad completa podría conseguirse solamente en el caso ideal de un proceso tan lento como se quiera. Esto indica ya que cualquier proceso real transcurre a velocidad finita y, por consiguiente, no puede ser completamente reversible.

Ya se ha dicho que en un sistema de cuerpos que se hallen en equilibrio térmico, sin intervención ajena, no puede realizarse ninguna clase de procesos. Esta

circunstancia tiene otro aspecto: con ayuda de los cuerpos que se hallan en equilibrio térmico, es imposible realizar trabajo alguno, puesto que el trabajo está relacionado con el movimiento mecánico, es decir, con el paso de la energía a energía cinética de los cuerpos.

Esta importantísima aseveración de la imposibilidad de obtener trabajo a costa de la energía de los cuerpos en equilibrio térmico, se denomina *segundo principio de la Termodinámica*. Nosotros estamos constantemente rodeados de considerables reservas de energía térmica, que se halla en estado muy próximo al de equilibrio. Un motor que funcionara solamente a costa de la energía de los cuerpos en equilibrio térmico, en la práctica sería una especie de «móvil perpetuo». El segundo principio de la Termodinámica excluye la posibilidad de construir el denominado *móvil perpetuo de segunda especie*, de la misma manera que *el primer principio de la Termodinámica* (principio o ley de la conservación de la energía) excluye la posibilidad de construir un móvil perpetuo de primera especie, que pueda efectuar un trabajo «de la nada», sin fuente externa de energía.

§ 63. Ciclo de Carnot

De lo dicho se desprende que el trabajo se puede efectuar solamente con un sistema de cuerpos que no se hallen en equilibrio térmico entre si.

Representémonos esquemáticamente un sistema como, por ejemplo, el formado por dos cuerpos de diferente temperatura. Si los ponemos simplemente en contacto, el calor del caliente pasará al del frío, pero con ello no se efectuará ningún trabajo. El paso de calor del cuerpo caliente al frío es un proceso irreversible y este ejemplo ilustra la regla general: los procesos irreversibles obstaculizan que se realice trabajo. Si se quiere sacar el mayor trabajo posible de los cuerpos de que se dispone, habrá que dirigir el proceso de manera que resulte lo más reversible posible, a saber: evitar los procesos irreversibles y utilizar solamente los procesos que puedan realizarse en igual grado en ambos sentidos.

Volviendo al sistema de dos cuerpos, designemos sus temperaturas por T_1 y T_2 (sea, por ejemplo, $T_2 > T_1$). Convencionalmente llamaremos foco caliente o calentador al cuerpo más caliente y refrigerador o foco frío, al más frío. Como el intercambio directo de calor

entre estos cuerpos es inadmisible, está claro que para producir un trabajo hay que recurrir a otro cuerpo auxiliar, que denominaremos cuerpo de trabajo, agente de transformación o sustancia activa. Como tal nos podemos representar un recipiente cilíndrico con gas bajo un émbolo.

Representaremos el proceso que se realiza en el cuerpo de trabajo en un diagrama p, V (fig. 3). Supongamos que el gas inicialmente se halla a la temperatura T_2 y su estado se representa en el diagrama por el punto

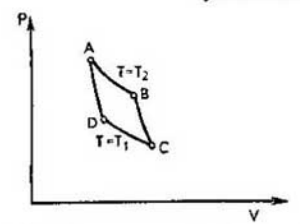


Fig. 3.

A. Pongamos en contacto el cuerpo de trabajo con el calentador y expandiremos el gas, en cuyo caso el gas adquiere cierta cantidad de calor del calentador, permaneciendo siempre a la temperatura T_2 del calentador (la reserva de calor del calentador se supone tan grande, que cediendo al gas una pequeña cantidad de calor, no varía su temperatura). De esta manera, el proceso de expansión isotérmica del gas se realiza de manera reversible, ya que la transmisión de calor se realiza solamente entre cuerpos a igual temperatura. En la fig. 3 este proceso se representa mediante la isoterma AB.

Separamos ahora el cuerpo de trabajo del calentador, aislémoslo térmicamente y sometámoslo a la ulterior expansión adiabática. En esta expansión, el gas se enfría y continuaremos la expansión hasta que la temperatura del gas descienda hasta la temperatura del refrigerador T_1. Este proceso viene representado en el diagrama por la adiabata BC, de más pendiente que el de la isoterma AB, ya que en la expansión adiabática, la presión desciende más rápidamente que en la isotérmica.

Después pongamos en contacto el cuerpo de trabajo con el refrigerador y sometamos al gas a una compresión isotérmica (a la temperatura T_1), en la cual el gas cede cierta cantidad de calor al refrigerador.

Por último, separemos el cuerpo de trabajo del refrigerador y, sometiéndolo a una compresión adiabática,

devolvámoslo al estado inicial (para ello hay que elegir de manera adecuada el punto D, es decir, el volumen a que se llega en la compresión isotérmica CD).

De esta manera, el cuerpo de trabajo ha experimentado un proceso cíclico volviendo al estado inicial, pero realizando con ello determinado trabajo, el representado por el área del cuadrilátero curvilíneo $ABCD$. Este trabajo se ha realizado a costa de que en la isoterma superior, el cuerpo de trabajo ha sustraído del calentador mayor cantidad de calor que ha cedido al refrigerador en la isoterma inferior. Todas las etapas de este ciclo son reversibles y, por eso, el trabajo es el máximo posible (para la pérdida dada de calor del calentador).

El proceso descrito se denomina *ciclo de Carnot*. Este ciclo demuestra que, en principio, con dos cuerpos de distinta temperatura se puede realizar un trabajo de manera reversible. Siendo el máximo posible, este trabajo no depende de las propiedades del cuerpo auxiliar de trabajo.

La relación entre el trabajo realizado y la energía adquirida del foco caliente se denomina *rendimiento térmico de la máquina* (designémoslo con la letra η). De lo dicho arriba está claro que el rendimiento del ciclo de Carnot es el máximo posible, para cualquiera máquina térmica que trabaje con los valores de las temperaturas dadas de las partes caliente y fría. Se puede demostrar que este coeficiente es

$$\eta_{\text{máx.}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

Así tenemos que, incluso en el límite ideal de trabajo completamente reversible de una máquina térmica, el rendimiento es menor que la unidad; parte de energía, T_1/T_2, cedida por el calentador, pasa sin utilidad al refrigerador como calor. Esta parte será tanto menor (a la T_1 dada) cuanto mayor sea la temperatura T_2. La temperatura T_1 generalmente es la del aire circundante, así que no se puede disminuir. Por eso, para reducir la parte de energía invertida inútilmente, en la técnica se procura que el motor funcione a la mayor temperatura posible T_2.

El rendimiento real de una máquina térmica siempre es menor que el $\eta_{\text{máx.}}$ por los inevitables procesos irreversibles que se producen en ella. Como característica del grado de perfección del motor, de su aproximación al ideal, puede servir la magnitud $\eta/\eta_{\text{máx}}$,

que es la relación entre el rendimiento real del motor y el ideal, con las mismas temperaturas del manantial de energía y del foco frío. En otras palabras, esta relación es la que hay entre el trabajo realizado por la máquina térmica y el máximo que se podría obtener en las condiciones dadas, si el motor funcionase de manera reversible.

§ 64. Naturaleza de la irreversibilidad

Todos los fenómenos térmicos se reducen al fin y al cabo a un movimiento mecánico de los átomos y de las moléculas. Por eso, la irreversibilidad de los procesos termodinámicos, a primera vista, se halla en contradicción con la reversibilidad de todos los movimientos mecánicos. En la realidad, esta contradicción sólo es aparente.

Supongamos que un cuerpo cualquiera se desliza sobre otro cuerpo. Debido al rozamiento, este movimiento se irá frenando gradualmente y, por fin, el sistema adquirirá el estado de equilibrio térmico, cesando el movimiento. La energía cinética del cuerpo que se desplaza, en este caso, se convertirá en calor, es decir, en energía cinética del movimiento desordenado de las moléculas de los dos cuerpos. Está claro que esta transformación de energía en calor se puede realizar de infinitos modos: la energía cinética del movimiento del cuerpo como un todo se puede distribuir entre la colosal cantidad de moléculas, por una colosal cantidad de modos. En otras palabras, el estado de equilibrio en que no hay movimiento macroscópico, puede realizarse por una cantidad de métodos infinitamente mayor, que el estado en que parte considerable de la energía se concentra en forma de energía cinética de movimiento ordenado, movimiento del cuerpo como un todo.

De esta manera, el paso de un estado en desequilibrio al estado en equilibrio representa el paso del estado que se puede conseguir con menos cantidad de modos, al estado que puede realizarse mediante una cantidad de modos mucho mayor. Está claro que el estado más probable será el del cuerpo (o sistema de cuerpos) que pueda realizarse de la mayor cantidad de modos: ésta será el estado de equilibrio termodinámico. Por eso, si un sistema abandonado a su libre albedrío (es decir, cerrado) en cierto momento no se halla en equilibrio, en el momento siguiente el paso más probable será al estado en que pueda realizarse me-

diante una cantidad incomparablemente mayor de maneras, es decir, aproximación al equilibrio.
Viceversa, después que un sistema cerrado haya adquirido el estado de equilibrio, lo menos probable es la salida espontánea del sistema de este estado.
Así tenemos que la irreversibilidad de los procesos termodinámicos tiene *carácter probable*. El paso espontáneo de un cuerpo del estado de equilibrio al de desequilibrio, estrictamente hablando, no es imposible, sino solamente muchísimo más improbable que el paso del estado de desequilibrio al de equilibrio. Al fin y al cabo, la irreversibilidad de los procesos termodinámicos es debida a la enorme cantidad de partículas: moléculas de que consta el cuerpo.
En el ejemplo de expansión del gas en el vacío, se puede formar una idea de lo poco probable que es la alteración espontánea del estado de equilibrio de un cuerpo. Supongamos que el gas se halla al principio en una mitad del recipiente dividido por un tabique en dos partes iguales. Si se abre un orificio en el tabique, el gas se expandirá uniformemente por las dos partes del recipiente. El proceso inverso de paso del gas a una de las mitades del recipiente sin intervención ajena, nunca se efectuará. La razón de ello es fácil de aclarar mediante un simple cálculo. En su movimiento, como término medio, cada molécula de gas permanece el mismo tiempo en ambas partes del recipiente; se puede decir que la probabilidad de hallarse en cada una de las mitades del recipiente es igual a 1/2. Si el gas se puede considerar perfecto, las moléculas se desplazarán independientemente una de otra. Por eso, la probabilidad de hallar dos moléculas dadas al mismo tiempo en una mitad del recipiente es $\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}=\frac{1}{2^2}$; y la probabilidad de hallar todas las N moléculas del gas en una misma parte del recipiente será igual a 2^{-N}. Así, por ejemplo, para una cantidad relativamente pequeña de gas que contenga, digamos, 10^{20} moléculas, esta posibilidad se representaría por el número enormemente pequeño de $2^{-10^{20}}\approx 10^{-3\cdot 10^{19}}$. En otras palabras, este fenómeno se podría observar aproximadamente una vez en el transcurso de tiempo expresado por el número $10^{3\cdot 10^{19}}$, indiferentemente de que sea en segundos, en años o, incluso, en el tiempo de existencia de la Tierra, ya que estos intervalos de tiempo son igualmente pequeños en comparación con el representado por este número.

Mediante un número enormemente pequeño de esta misma clase, ($10^{-3\cdot 10^{10}}$), se representa, como demuestra el cálculo, la probabilidad del paso espontáneo de un ergio de calor del cuerpo de temperatura 0° C a otro cuerpo que tenga 1° más de temperatura En estos ejemplos se ve claramente que la posibilidad de perceptible inversión espontánea del proceso termodinámico, en realidad, es de carácter puramente abstracto; la probabilidad es tan pequeña, que la irreversibilidad de los procesos termodinámicos de hecho se puede considerar a priori.

No obstante, la naturaleza de la probabilidad que posee la irreversibilidad, se revela en que en la naturaleza se producen desviaciones espontáneas del estado de equilibrio, aunque muy insignificantes e instantáneas. Estas desviaciones se denominan *fluctuaciones.* Gracias a las fluctuaciones, por ejemplo, la densidad y la temperatura de distintas zonas pequeñas de un cuerpo en equilibrio, no permanecen exactamente constantes, sino que están sometidas a ciertas oscilaciones, aunque son insignificantemente pequeñas. Así, por ejemplo, la temperatura de 1 miligramo de agua en equilibrio a la temperatura ambiente, sufrirá oscilaciones del orden de 10^{-8} grados. Sin embargo, hay fenómenos en los cuales las fluctuaciones desempeñan un importante papel.

§ 65. Entropía

La característica cuantitativa del estado termodinámico del cuerpo que define la tendencia a pasar a otros estados, es el número de las maneras microscópicas con que se puede lograr este estado. Este número se denomina *peso estadístico* o *probabilidad del estado*, y lo designaremos con la letra Γ. El cuerpo, abandonado a sí mismo, tiende a pasar a un estado de mayor peso estadístico.

No obstante se ha establecido utilizar el logaritmo del número Γ, y no este mismo número, que además se multiplica por la constante de Boltzmann k. La magnitud definida de esta manera

$$S = k \ln \Gamma$$

se denomina *entropía* del cuerpo.

El número de maneras, Γ, con que puede realizarse el estado del sistema que conste, por ejemplo, de dos cuerpos, es igual, evidentemente, al producto de los números Γ_1 y Γ_2 de maneras con que se pueden reali-

zar los estados de cada uno de estos cuerpos por separado: $\Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2$. Por eso,

$$S = k \ln \Gamma = k \ln \Gamma_1 + k \ln \Gamma_2 = S_1 + S_2.$$

Se ve que la entropía de un sistema compuesto es igual a la suma de entropías de sus partes (precisamente para lograr esta propiedad sirve el logaritmo en la definición de entropía).

La ley que determina la dirección de los procesos termodinámicos puede formularse como una *ley del aumento de la entropía*: en todos los procesos termodinámicos que transcurren en un sistema cerrado, la entropía del sistema aumenta, alcanzando el máximo valor posible en el equilibrio termodinámico. Esta aseveración es la formulación cuantitativa más exacta del *segundo principio de la Termodinámica*. Esta ley fue descubierta por Clausius y la explicación cinético-molecular la formuló Boltzmann.

Inversamente se puede decir que cualquier proceso en el que la entropía de un sistema cerrado de cuerpos aumente, es irreversible, y cuanto mayor sea el aumento de la entropía, mayor será el grado de irreversibilidad. El caso ideal de reversibilidad total del proceso corresponde al caso en que la entropía de un sistema cerrado permanezca invariable.

La definición exacta de qué se entiende por «número de maneras microscópicas de realización» del estado termodinámico del cuerpo, se da en *la Mecánica estadística*. Solamente después de esto hay posibilidad de calcular de manera eficaz la entropía de distintos cuerpos y establecer su relación con otras magnitudes termodinámicas.

Un análisis teórico más profundo permite establecer la relación que es fundamental en las aplicaciones termodinámicas del concepto de entropía. Esta relación enlaza la variación dS de la entropía del cuerpo, siendo infinitamente pequeña la variación reversible de su estado, con la cantidad dQ de calor adquirido por el cuerpo en este proceso (en este caso se trata, claro está, de un cuerpo no cerrado, de manera que la reversibilidad del proceso no exige constancia de la entropía). Esta relación tiene el aspecto de $dS = \frac{dQ}{T}$,

donde T es la temperatura del cuerpo.

El propio hecho de existir una relación entre dS y dQ es completamente natural. El comunicarle al cuerpo calor, acarrea una intensificación del movimiento térmico de los átomos, es decir, conduce a aumentar

el caos de su distribución según los distintos estados del movimiento microscópico, y con ello, al aumento del peso estadístico o probabilidad. Está claro también que la influencia de la cantidad dada de calor en la variación del estado termodinámico del cuerpo se caracteriza por la magnitud relativa de esta cantidad con respecto a la energía interna total del cuerpo y por eso disminuye con el aumento de la temperatura. La relación $dQ = T\,dS$ conduce, en particular, a la expresión indicada ya en el § 63 sobre el rendimiento del ciclo de Carnot. Hemos visto que en este proceso toman parte tres cuerpos: calentador, refrigerador y cuerpo de trabajo. El último, como resultado del ciclo vuelve al estado inicial, así que su entropía vuelve al valor inicial. La condición de reversibilidad del proceso, invariabilidad de la entropía total del sistema, se reduce por ello a la constancia de la suma de las entropías S_1 del refrigerador y S_2 del calentador. Supongamos que en el ciclo, el refrigerador adquiere una pequeña cantidad de calor ΔQ_1, y el calentador cede la cantidad ΔQ_2. Entonces,

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{\Delta Q_1}{T_1} - \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0, \text{ de donde}$$

$$\Delta Q_1 = \frac{T_1}{T_2}\,\Delta Q_2.$$

El trabajo en un ciclo es $A = \Delta Q_2 - \Delta Q_1$, por consiguiente

$$\eta = \frac{A}{\Delta Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

Capítulo IX

TRANSICIONES DE FASE

§. 66. Fases de la materia

La evaporación de un líquido o la fusión de un sólido son procesos de los denominados en Física *transiciones de fase*. La particularidad característica de estos procesos es su irregularidad, o sea, el desarrollo a saltos. Así, por ejemplo, al calentar el hielo, el estado termodinámico varía gradualmente hasta el momento en que se alcanza la temperatura de 0° C. En este momento, el hielo empieza bruscamente a transformarse en agua líquida de propiedades completamente diferentes.

Los estados de constitución de la materia, entre los cuales se producen estos cambios, se denominan *fases*. En este sentido las distintas fases son los estados de agregación de la materia: gaseoso, líquido y sólido. Así, por ejemplo, el hielo, el agua y el vapor son distintas fases del agua. El concepto de fase es más amplio que el de estado de agregación. Más adelante se verá que pueden existir diferentes fases dentro de un mismo estado de agregación.

Hay que subrayar que, al hablar del estado sólido como de una fase especial de la materia (diferente de la líquida), se tiene en cuenta solamente el estado sólido cristalino. El sólido amorfo, al calentarlo se transforma en líquido ablandándose gradualmente, sin ningún salto (de esto ya se ha hablado en el § 52); por eso, el estado sólido amorfo no es una fase especial de la materia. De la misma manera no son distintas fases el vidrio sólido y el líquido.

El paso de una fase a otra se produce siempre a una temperatura completamente determinada (a la presión dada). Así, (a la presión atmosférica) el hielo empieza a fundirse a 0° C, y con el calentamiento ulterior la temperatura permanece invariable hasta que todo el hielo no se haya convertido en agua. Durante este proceso, el hielo y el agua existen al mismo tiempo en contacto.

Aquí se revela otro aspecto de la temperatura de la transición de fase: ésta es la temperatura a que tiene lugar el equilibrio termodinámico entre dos fases. Si no hay agentes exteriores (entre ellos el de comuni-

carle calor exterior), dos fases a esta temperatura pueden existir indefinidamente. Al contrario, a temperaturas superiores o inferiores a la de transición, solamente puede existir una u otra fase. Así, a una temperatura inferior a 0° C puede existir solamente el hielo (a la presión atmosférica), y a una temperatura superior a 0° C, solamente agua.

Al variar la presión, varía la temperatura de la transición de fase. En otras palabras, la transición de fase tiene lugar según una dependencia completamente determinada entre la presión y la temperatura de la sustancia. Esta dependencia se puede representar gráficamente en forma de curva en el llamado *diagrama de fases o de constitución*, en cuyos ejes de coordenadas se expresan los valores de la presión p y de la temperatura T.

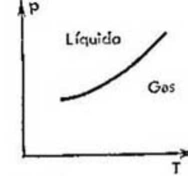
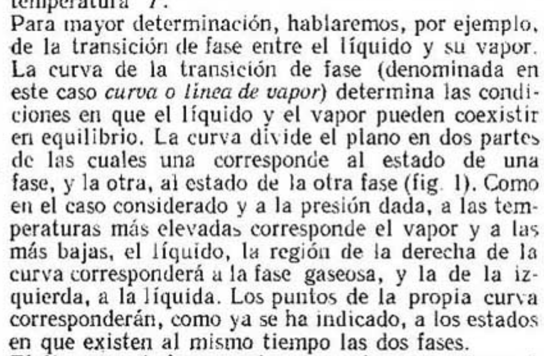
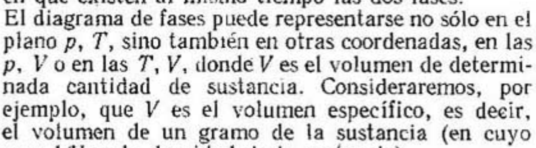


Fig. 1.


Para mayor determinación, hablaremos, por ejemplo, de la transición de fase entre el líquido y su vapor. La curva de la transición de fase (denominada en este caso *curva o línea de vapor*) determina las condiciones en que el líquido y el vapor pueden coexistir en equilibrio. La curva divide el plano en dos partes de las cuales una corresponde al estado de una fase, y la otra, al estado de la otra fase (fig. 1). Como en el caso considerado y a la presión dada, a las temperaturas más elevadas corresponde el vapor y a las más bajas, el líquido, la región de la derecha de la curva corresponderá a la fase gaseosa, y la de la izquierda, a la líquida. Los puntos de la propia curva corresponderán, como ya se ha indicado, a los estados en que existen al mismo tiempo las dos fases.


El diagrama de fases puede representarse no sólo en el plano p, T, sino también en otras coordenadas, en las p, V o en las T, V, donde V es el volumen de determinada cantidad de sustancia. Consideraremos, por ejemplo, que V es el volumen específico, es decir, el volumen de un gramo de la sustancia (en cuyo caso $1/V$ es la densidad de la sustancia).

Examinemos el diagrama de fases en el plano V, T. Sea un gas de volumen específico y temperatura correspondientes al punto a de la fig. 2. Si comprimimos el gas a temperatura constante, el punto que representa su estado se desplazará a la izquierda según una recta paralela al eje V. A determinada presión, correspondiente al volumen específico V_g (punto A), empezará la condensación del gas transformándose en líquido. Con la compresión ulterior del sistema, la cantidad de líquido aumentará y la de gas, disminuirá, y, por

último, al alcanzar un punto determinado, *B*, toda la sustancia será ya líquida y de peso específico V_l. Los volúmenes específicos del gas (V_g) y del líquido (V_l), obtenidos uno del otro, son funciones de la temperatura a que se realiza la transición. Representando estas dos funciones por las curvas correspondientes, obtenemos un diagrama de fases como el representado en la fig. 2. Las regiones de la derecha y de la izquierda

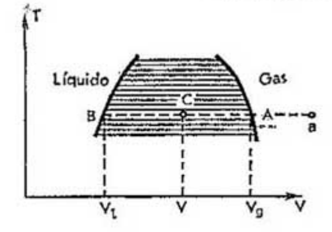


Fig. 2.

de la parte rayada del diagrama corresponden respectivamente a las fases gaseosa y líquida. La región rayada entre las dos curvas comprende las dos fases superpuestas. El rayado horizontal de esta parte del diagrama tiene su sentido: los puntos *A* y *B* con que la recta horizontal que pasa por determinado punto *C* de esta región, corta a las curvas correspondientes, determinan los volúmenes específicos del líquido y del vapor correspondientes a este punto.

Los distintos puntos del segmento *AB* corresponderán, evidentemente, al equilibrio de los mismos líquido y vapor, pero en cantidades relativas distintas. Designemos las cantidades relativas del vapor y del líquido de cierto punto *C* por x y $1-x$. Entonces, el volumen total del sistema (por 1 g) será

$$V = xV_g + (1-x)V_l,$$

de donde

$$x = \frac{V-V_l}{V_g-V_l},$$

$$1-x = \frac{V_g-V}{V_g-V_l}.$$

La relación de estas magnitudes es

$$\frac{x}{1-x} = \frac{V-V_l}{V_g-V} = \frac{BC}{AC}.$$

Vemos que las cantidades de vapor y líquido son inversamente proporcionales a las longitudes de los segmentos desde el punto C hasta los puntos A y B, correspondientes al vapor puro y al líquido puro (esta relación se denomina *principio del brazo de palanca*).

Un aspecto completamente análogo posee el diagrama de fases cuyo eje de ordenadas representa la presión y no la temperatura. Vemos que estos diagramas no tienen el mismo aspecto que el del diagrama en el plano p, T. La región de dos fases superpuestas, en el diagrama p, T se reduce a una línea, mientras que en los diagramas V, T o V, p se transforma en una región entera. Esta diferencia se debe a que las fases en equilibrio tienen indispensablemente la misma temperatura y la misma presión, según las condiciones generales de cualquier equilibrio termodinámico, mientras que los volúmenes específicos de estas fases son distintos.

A continuación se da una pequeña tabla de temperaturas de fusión y de ebullición de algunas sustancias (a la presión atmosférica).

Sustancia	Punto de fusión, en °C	Punto de ebullición, en °C
Helio (isótopo He^3)	—	—270,0 (3,2°K)
Helio (isótopo He^4)	—	—268,9 (4,2°K)
Hidrógeno	—259,2 (14°K)	—252,8 (20,4°K)
Oxígeno	—219	—183
Alcohol (etílico) . . .	—117	78,5
Eter etílico	—116	34,5
Mercurio	—38,9	356,6
Plomo	327	1750
Aluminio	660	2330
ClNa	804	1413
Plata	961	2193
Cobre	1083	2582
Hierro	1535	2800
Cuarzo	1728	2230
Platino	1769	4000
Tungsteno	3380	6000

De todas las sustancias existentes en la naturaleza, el helio se transforma en líquido a la temperatura más baja (sobre la solidificación del helio se hablará en el § 72). De todos los elementos químicos, el tungsteno es el que posee los puntos más elevados de fusión y ebullición.

§ 67. Ecuación de Clapeyron-Clausius

El paso de una sustancia de una fase a otra siempre está relacionado con un desprendimiento o absorción de cierta cantidad de calor, denominado *calor latente*. En el caso de pasar el líquido a gas, se dice calor de vaporización, y en el caso de pasar el sólido a líquido, calor de fusión.

Como la transición de fases se efectúa a presión constante, el calor latente q_{12} al pasar de la fase *1* a la *2* será igual a la diferencia de las entalpias W_1 y W_2 de la sustancia en estas fases (V. el § 56):

$$q_{12}=W_2-W_1.$$

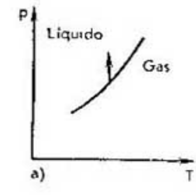
Está claro que $q_{12}=-q_{21}$, es decir, si en cierta transición de fases se absorbe calor, en la transición inversa se desprende calor. En la fusión y en la evaporación se absorbe calor. Estos son casos particulares de la regla general, según la cual la transición de fase en el calentamiento siempre va acompañada de absorción de calor. A su vez, esta regla es una consecuencia del principio de Le Chatelier — Braun: el calentamiento estimula los procesos acompañados de absorción de calor, con lo cual parece como si se contrapusiera a la acción exterior.

Con el mismo principio se puede explicar la dirección de la curva de equilibrio de fases en el plano p, T variando el volumen en la transición de fases.

Veamos, por ejemplo, un sistema de líquido y vapor en equilibrio y supongamos que se comprime; por lo tanto la presión del sistema aumenta. Entonces, en el sistema deben transcurrir tales procesos que disminuyan el volumen de la sustancia, con lo cual debilitan la influencia de la compresión. Para ello ha de efectuarse una condensación del vapor, ya que el paso de vapor a líquido siempre va acompañado de una disminución del volumen. Esto significa que al desplazarnos hacia arriba desde la curva de equilibrio (fig. 3), debemos ir a parar a la región de la fase líquida. Por otro lado, en este caso el líquido es una

fase «de baja temperatura» (es decir, la fase que existe a las temperaturas más bajas). Teniendo presente todo esto, se llega a la conclusión de que la curva de equilibrio del líquido y gas debe estar dispuesta según se indica en la fig. 3, *a*, y no como en la 3, *b*, ya que la temperatura de transición debe aumentar con la presión.

Está claro que este carácter de dependencia de la temperatura de transición respecto de la presión, tendrá



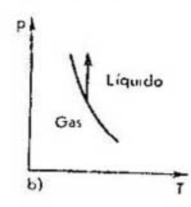


Fig. 3.

lugar cuando la transición a la fase «de alta temperatura» vaya acompañada de aumento de volumen. Por consiguiente, como en la enorme mayoría de los casos, el volumen de la sustancia aumenta al fundirla, con el aumento de la presión se elevará, como regla general, el punto de fusión. No obstante, en ciertas sustancias la fusión va acompañada de disminución del volumen (como el hielo, el hierro colado, el bismuto). En estos casos el punto de fusión desciende al aumentar la presión.

Todos estos resultados cualitativos se reflejan cuantitativamente en la fórmula que relaciona la pendiente de la curva de equilibrio de fases con el calor latente y con la variación del volumen en la transición.

Para deducir esta fórmula supongamos que con cierta cantidad de sustancia se realiza un ciclo de Carnot muy «estrecho», en el cual los procesos isotérmicos son la transición de esta sustancia de la fase *2* a la *1* a cierta presion p, y la transición inversa de la fase *1* a la *2* a la presión $p+dp$. Estas transiciones vienen representadas por los segmentos *ab* y *cd* en el diagrama de fases p, V (fig. 4). En lo que respecta a los lados «laterales» *bc* y *da*, en su lugar, estrictamente hablando, se deberán tomar segmentos de adiabáticas; sin embargo, en el límite de un ciclo infinitamente estrecho, esta diferencia es insignificante, no se refleja en el área del ciclo que nos interesa (es decir, en el trabajo realizado en este proceso cíclico), que es

igual, evidentemente, a $(V_2 - V_1)\,dp$. Por otra parte, este mismo trabajo debe ser igual al producto de la cantidad de calor q_{12} invertido (en la isoterma *cd*) por el rendimiento del ciclo de Carnot. La magnitud q_{12} no es otra cosa que el calor latente de transición de la fase *1* a la *2*, y el rendimiento es igual a la re-

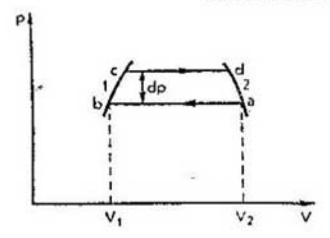


Fig. 4.

lación $\frac{dT}{T}$, donde dT es la diferencia de temperaturas de las dos isotermas. Así,

$$(V_2 - V_1)\,dp = q_{12}\frac{dT}{T},$$

de donde

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(V_2 - V_1)}.$$

Esta fórmula determina la inclinación de la curva de equilibrio de fases $p = p(T)$ y se denomina *ecuación de Clapeyron-Clausius.* Se puede escribir también de la siguiente manera:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_2 - V_1)}{q_{12}},$$

donde la temperatura de transición se supone dada en función de la presión. En estas ecuaciones, los volúmenes V_1, V_2 de las dos fases y el calor q_{12} se refieren a una misma cantidad de sustancia (por ejemplo, a 1 g o a una molécula — gramo).

Observemos que la derivada dp/dT es inversamente proporcional a la diferencia de volúmenes $(V_2 - V_1)$. Como en la evaporación, la variación del volumen es grande y en la fusión, pequeño, las curvas de fusión serán mucho más pendientes que las de evaporación. Así, para descender el punto de ebullición del agua en 1°, es suficiente disminuir la presión en 27 mm Hg;

mientras que la misma variación del punto de fusión del hielo necesitaría un aumento de presión de 130 atm.

§ 68. Evaporación

El vapor que se halla en equilibrio con su líquido, se denomina *saturado* y su presión se denomina *tensión del vapor saturado*. La curva de equilibrio líquido — vapor (fig. 1) se puede considerar como la curva de dependencia de esta tensión respecto de la temperatura. La tensión del vapor saturado siempre aumenta con la temperatura. Arriba se ha visto que el carácter de tal dependencia se debe al aumento del volumen de la sustancia al evaporarse. Este aumento, generalmente es muy considerable. Así, por ejemplo, el volumen del vapor de agua a 100 °C es 1600 veces mayor que el del agua; en la ebullición del oxígeno líquido a la temperatura de — 183 °C el volumen aumenta unas 300 veces.

A temperaturas suficientemente bajas, la densidad del vapor saturado desciende tanto, que adquiere las propiedades del gas perfecto. En estas condiciones se puede obtener una sencilla fórmula de la tensión del vapor en función de la temperatura.

Para ello utilicemos la ecuación de Clapeyron — Clausius:

$$\frac{dp}{dT}=\frac{q}{T\,(V_g-V_l)},$$

donde q es el calor de vaporización molecular o calor (molar) latente de vaporización y V_g y V_l los volúmenes molares del vapor y del líquido respectivamente. Como V_g es muy grande en comparación con el volumen V_l, éste se puede despreciar. Sabemos que el volumen de una molécula — gramo de gas es $V_g=RT/p$. Por consiguiente,

$$\frac{dp}{dT}=\frac{pq}{RT^2}\quad \text{o}$$

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dT}=\frac{d\ln p}{dT}=\frac{q}{RT^2}.$$

Aunque el propio calor de vaporización depende de la temperatura, frecuentemente se puede considerar constante en intervalos considerables de temperatura (así, por ejemplo, el calor de vaporización del agua en el intervalo desde 0° hasta 100 °C solamente disminuye un 10%). En este caso, la fórmula obtenida

se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{d \ln p}{dT} = -\frac{d}{dT}\left(\frac{q}{RT}\right).$$

de donde

$$\ln p = \text{const} - \frac{q}{RT}$$

y definitivamente

$$p = ce^{-\frac{q}{RT}},$$

donde c es un coeficiente constante. Según esta fórmula, la tensión del vapor saturado aumenta rápidamente con la temperatura, según la ley exponencial. Esta dependencia exponencial se puede comprender de la manera siguiente: en el líquido, las moléculas están enlazadas por las fuerzas de cohesión; para vencer estas fuerzas y transformar en vapor cualquier molécula de un líquido hay que invertir determinado trabajo. Se puede decir que la energía potencial de la molécula en el líquido es menor que la energía potencial de la misma en el vapor en una magnitud igual al calor de vaporización de una molécula. Si q es el calor molar latente de vaporización, esta diferencia de energías potenciales será igual a q/N_0, donde N_0 es el número de Avogadro.

Ahora podemos utilizar la fórmula de distribución de Maxwell — Boltzmann (§ 54) y basándonos en ella decir que el aumento de la energía potencial de la molécula en q/N_0 acarrea una disminución de la densidad del gas, en comparación con la del líquido, en la relación

$$e^{-q/N_0kT} = e^{-q/RT}.$$

La presión del vapor también será proporcional a esta magnitud.

A continuación se dan los calores latentes de vaporización y de fusión de algunas sustancias a la presión atmosférica (en julios por mol):

	$q_{vap.}$	$q_{fus.}$
Helio	80	—
Agua	40 500	5 980
Oxígeno	6 800	442
Alcohol etílico	39 000	4 800
Eter etílico	59 000	7 500
Mercurio	28 000	2 350

Señalemos que por el calor de vaporización (lejos del punto crítico, V. el § 69) se puede juzgar la magnitud de las fuerzas de largo alcance o fuerzas de Van der Waals que actúan entre las moléculas. Como se ha dicho en el § 39, precisamente estas fuerzas producen la condensación de la sustancia. Por eso, dividiendo q_{vap} por el número de Avogadro, es decir, refiriendo el calor de vaporación a una molécula, se otiene una magnitud que es la medida de la profundidad del mínimo de la curva de energía potencial intermolecular. De esta manera, para el helio se obtiene alrededor de una centésima de electrón-voltio, y para los demás líquidos citados, de una décima a varias décimas de electrón — voltio.

En las condiciones corrientes, sobre la superficie del líquido, además del propio vapor, hay también gas ajeno, el aire. Esto influye poco en el equilibrio de fases: la evaporación continuará hasta que la presión parcial del vapor no sea igual a la tensión del vapor saturado a la temperatura del líquido.

No obstante, la presencia de aire atmosférico influye considerablemente en el desarrollo del proceso de la evaporación. El cuadro de este proceso será diferente según que la tensión del vapor saturado a la temperatura considerada sea menor o mayor que la presión total a que se halla el líquido.

En el primer caso se produce una evaporación del líquido, desde la superficie del mismo, relativamente lenta. Es verdad que inmediatamente sobre la superficie, la presión parcial del vapor casi instantáneamente se hace igual a la tensión del vapor saturado. Sin embargo, este vapor saturado se extiende por el espacio circundante lentamente (por difusión), y sólo a medida que se va mezclando con el aire, se evaporan nuevas porciones de líquido. Es natural que si soplando se barre artificialmente el vapor de la superficie del líquido, aumentará la velocidad de evaporación.

El carácter del proceso varía cuando la tensión del vapor saturado alcanza (o empieza a sobrepasar algo) la presión de la atmósfera circundante, en cuyo caso se produce una intensa *ebullición* del líquido. Esta ebullición se caracteriza por una violenta formación de burbujas de gas en la superficie del recipiente, que aumenta al evaporarse el líquido en el interior de estas burbujas desprendiéndose después, elevándose a través del líquido y mezclándolo. En este caso, de

la superficie libre del líquido se difunde una corriente de vapor a la atmósfera circundante.
Por causas que se explicarán después (V. el § 99), la transformación del líquido en vapor, hablando en general, no se efectúa simplemente por «autogénesis» de las burbujas del vapor en la masa del líquido puro. Los centros de formación de la fase gaseosa son burbujas pequeñísimas de gases ajenos que había ya en las paredes del recipiente o que se han formado en las mismas (o en las partículas de polvo en suspensión en el líquido) de los gases disueltos en el líquido al ser expulsados en el calentamiento del mismo. Hasta que no se alcance el punto de ebullición (cuando la tensión del vapor saturado es igual a la presión exterior), la presión del líquido circundante impide el crecimiento de estas burbujas.
Limpiando minuciosamente de antemano y desgasificando el líquido y las paredes del recipiente, se puede conseguir que no haya prácticamente *centros de formación de vapor* (estos centros pueden agotarse también en el propio proceso de ebullición). Esto acarrea un recalentamiento del líquido, que permanece en estado líquido a temperaturas superiores a la de ebullición. Por el contrario, para evitar el recalentamiento y facilitar la ebullición, se introducen en el recipiente y en el líquido fuentes artificiales de centros de formación de vapor: cuerpos porosos, trocitos de tubos capilares de vidrio, etc.
El líquido recalentado (es decir, el que existe a temperaturas en que la sustancia debería de ser ya gas a la presión dada) es un ejemplo de los llamados estados *metastables*. Estos estados son de estabilidad limitada, aunque pueden existir durante más o menos tiempo (tomando las debidas medidas de precaución); pero se altera fácilmente el equilibrio y, entonces, la sustancia pasa a otro estado, al estable. Así, el líquido recalentado hierve inmediatamente al introducirle centros de formación de vapor.
Fenómenos análogos tienen lugar en el proceso inverso, en la condensación del vapor. Aquí, para que se efectúe la transición de fase (cuando no hay líquido en contacto con el vapor), ha de haber en el vapor *centros de condensación*, que generalmente son pequeñísimas inclusiones extrañas (de esto se hablará con más detalle en el § 99). En relación con esto puede haber un *subenfriamiento* (denominado *sobresaturación*) del vapor, en que la presión del vapor supera la tensión del vapor saturado (a la temperatura dada).

Estos estados se pueden alcanzar, por ejemplo, al enfriar el vapor saturado minuciosamente purificado mediante una expansión adiabática.

§ 69. Punto crítico

Con la elevación de la temperatura, aumenta rápidamente la tensión del vapor saturado y, con ésta, la densidad del vapor, aproximándose a la del líquido. A determinada temperatura, la densidad del vapor es igual a la del líquido y no se puede distinguir el uno del otro. En otras palabras, la curva de equilibrio del líquido y del gas en el diagrama de fases p, T

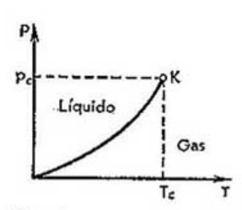


Fig. 5.

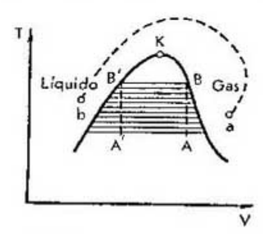


Fig. 6.

termina en cierto punto (punto K en la fig. 5). Este punto se denomina *crítico*; sus coordenadas determinan *la temperatura crítica* T_c *y la presión crítica* p_c de la sustancia.

En el diagrama V, T (y análogamente en el diagrama V, p), la aproximación hacia el punto crítico se revela en el acercamiento de los volúmenes específicos del líquido y del vapor al elevar la temperatura, es decir, en el acercamiento de las dos curvas que en la fig. 2 limitan la región rayada. Cuanto $T=T_c$, las dos curvas se unen, de manera que, en realidad, tenemos una curva continua suave con un máximo en determinado punto K (fig. 6). Este punto es el crítico; sus coordenadas son la temperatura crítica T_c y el volumen específico crítico V_c.

A medida que se aproximan las propiedades del líquido y del gas, disminuye el calor latente q. En el mismo punto crítico, este calor se reduce a cero. El hecho de haber punto crítico demuestra claramente que en principio no hay diferencia entre los estados líquido y gaseoso de la sustancia. Efectivamente, al estudiar dos estados cualesquiera (a y b de la fig.6)

que se diferencian en mucho por su densidad, al más denso (b) lo llamamos líquido, y al menos denso (a), gaseoso. Comprimiendo el gas a a temperatura constante, se puede transformar en líquido b, en cuyo caso se pasa por el estado en que las dos fases están superpuestas. Pero la transición entre estos mismos estados a y b se puede efectuar de otra manera, si al mismo tiempo que se reduce el volumen se eleva, al principio, la temperatura, y, después, se baja desplazándose según un trayecto cualquiera del plano V, T que circunde el punto crítico por arriba (como se indica con la línea de trazos de la fig. 6). En este caso, en ningún sitio habrá cambio brusco (a saltos) del estado; la sustancia permanecerá constantemente homogénea y no se podrá decir dónde ha dejado de ser gas la sustancia para transformarse en líquido. Del diagrama en el plano V, T se puede saber fácilmente qué ocurrirá al calentar un recipiente cerrado (por ejemplo, un tubo soldado) con cierta cantidad de líquido en su interior y, sobre la superficie del líquido, vapor del mismo. Como el volumen total de la sustancia es constante, nos desplazaremos hacia arriba según una recta vertical en el plano V, T. Si el volumen del tubo es superior al volumen crítico (correspondiente a la cantidad considerada de sustancia), esta recta se hallará a la derecha del punto crítico (recta AB de la fig. 6), y a medida que se eleve la temperatura, disminuirá la cantidad de líquido hasta que se convierta todo en vapor (en el punto B); en este caso, la superficie de separación (menisco) entre el líquido y el vapor desaparece junto al extremo inferior del tubo. Si, por el contrario, el volumen del tubo es inferior al crítico (punto A'), al elevar la temperatura, el vapor se condensará hasta que toda la sustancia se transforme en líquido (en el punto B'); en este caso el menisco desaparece junto al extremo superior del tubo. Por último, si el volumen del tubo es igual al crítico, el menisco desaparecerá en un punto del interior del tubo y precisamente cuando se alcance la temperatura crítica T_c.

A continuación se dan los valores de las temperaturas, T_c, presiones, p_c, y densidades ρ_c críticas absolutas de varias sustancias.

Ya se ha indicado en el § 52 que los cuerpos sólidos (cristalinos) se diferencian esencialmente de los líquidos y de los gases por su anisotropía. Por eso, la transición entre el líquido y el cristal no se puede efectuar de manera continua, como ocurre entre el

Sustancia	T_c, °K	p_c, atm	ρ_c, $\frac{g}{cm^3}$
Agua	647,2	218,5	0,324
Alcohol	516,6	63,1	0,28
Eter	467,0	35,5	0,26
Anhidrido carbónico, CO_2	304,2	73,0	0,46
Oxígeno	154,4	49,7	0,43
Hidrógeno	33,2	12,8	0,031
Helio (isótopo He^4) . . .	5,25	2,26	0,069
Helio (isótopo He^3) . . .	3,33	1,15	0,041

líquido y el gas. Siempre se puede indicar a cuál de las dos fases, líquida o cristalina, pertenece el cuerpo, según posea o no la cualidad de anisotropía. Por eso, no puede haber punto crítico en el proceso de la fundición.

§ 70. Ecuación de Van der Waals

Con el aumento de la densidad del gas, sus propiedades se alejan cada vez más de las del gas perfecto y, al fin y al cabo, empieza a condensarse transformándose en líquido. Estos fenómenos están relacionados con las complejas interacciones moleculares y no hay manera de tener en cuenta estas interacciones moleculares cuantitativamente para deducir teóricamente la ecuación de estado de la sustancia. No obstante se puede escribir una ecuación de estado teniendo en cuenta las particularidades cualitativas fundamentales de la interacción molecular.

En el § 39 ya se ha descrito el carácter de la interacción molecular. El rápido aumento de las fuerzas de repulsión a pequeñas distancias significa, hablando en términos generales, que las moléculas se comportan como si ocupasen determinado volumen límite de compresión del gas. Otra propiedad fundamental de la interacción molecular consiste en la atracción a grandes distancias. Esta atracción es muy esencial, ya que acarrea precisamente la condensación de los gases transformándolos en líquidos.

Empezaremos teniendo en cuenta en la ecuación de estado (que escribiremos para un mol de sustancia) la compresibilidad limitada del gas. Para ello, en la

ecuación del gas perfecto, $p=RT/V$, hay que sustituir el volumen V por una diferencia $V-b$, donde b es una constante positiva que tiene en cuenta las dimensiones de las moléculas. La ecuación

$$p=\frac{RT}{V-b}$$

indica que el volumen no puede hacerse menor que b, ya que cuando $V=b$, la presión es infinita.

Ahora tomemos en consideración la atracción de las moléculas. Esta atracción debe llevar a una reducción de la presión del gas, ya que sobre cada molécula que se halle junto a las paredes del recipiente, actuará, por parte de las demás moléculas, una fuerza dirigida hacia el interior del recipiente. Poco más o menos, esta fuerza será proporcional al número de moléculas por unidad de volumen, es decir, a la densidad del gas. Por otro lado, la propia presión es proporcional a este número. Por consiguiente, la reducción total de la presión debida a las atracciones mutuas de las moléculas, será proporcional al cuadrado de la densidad del gas, o sea, inversamente proporcional al cuadrado de su volumen. En concordancia con ello restaremos de la expresión arriba escrita para la presión, un miembro de aspecto a/V^2, donde a es otra nueva constante que caracteriza la fuerza de la atracción intermolecular. Así se obtiene la ecuación

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2},$$

o, de otra manera,

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT.$$

Esta es la denominada *ecuación de Van der Waals*.

A elevado enrarecimiento del gas (grandes volúmenes V), las magnitudes a y b se pueden despreciar y nos da la ecuación del gas perfecto. Más abajo se verá que esta misma ecuación refleja justamente también el carácter de los fenómenos en el caso límite opuesto, el de las grandes compresiones.

Para estudiar el comportamiento del gas definido por la ecuación de Van der Waals, veamos las isotermas, curvas de la relación de dependencia entre p y V a valores dados de T, determinadas por esta ecuación. Para ello escribamos la ecuación de la siguiente

manera:

$$V^3-\left(b+\frac{RT}{p}\right)V^2+\frac{a}{p}V-\frac{ab}{p}=0.$$

Dados los valores de p y T, esta ecuación resulta de tercer grado con respecto a la incógnita V.
Como se sabe, la ecuación de tercer grado tiene tres raíces, de las cuales reales pueden ser las tres o una sola (en este último caso la ecuación tiene también dos raíces complejas conjugadas). Está claro que solamente las raíces reales (y positivas) pueden tener sentido físico de volumen. En este caso, la ecuación no puede tener, en general, raíces negativas (siendo positivas las presiones p): de ser negativa la magnitud V, todos los miembros de la ecuación tendrían el mismo signo (negativo) y la suma sería igual a cero. Por lo tanto, a los valores dados de temperatura y presión les corresponden, según la ecuación de Van der Waals, tres valores diferentes del volumen o uno solo.

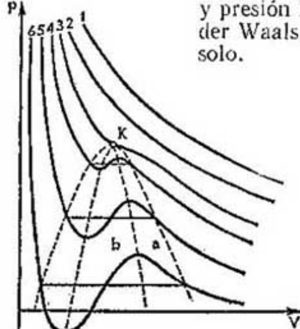


Fig. 7.

El segundo caso siempre tiene lugar a temperaturas bastante elevadas. Las isotermas correspondientes se diferencian de las isotermas del gas perfecto solamente en cierta desfiguración, pero siguen siendo curvas descendentes monótonamente (las curvas *1* y *2* de la fig. 7; el aumento del número de las curvas corresponde a la disminución de la temperatura). A temperaturas más bajas, las isotermas tienen máximo y mínimo (las curvas *4*, *5*, *6*), de manera que para cada una de ellas hay intervalos de presiones en los cuales la curva define tres valores diferentes de V (tres puntos de intersección de la isoterma con la recta horizontal).
En la fig. 8 se representa una de estas isotermas. Aclaremos el sentido que tienen las distintas zonas.

En los sectores *ge* y *ca*, la dependencia de la presión respecto del volumen tiene carácter normal: la presión aumenta al disminuir el volumen. El sector *ec* correspondería a una situación anormal, en la cual la compresión de la sustancia acarrearía una disminución de la presión. Es fácil ver que estos estados no pueden realizarse en la naturaleza. Efectivamente, representémonos una sustancia con estas propiedades y supongamos que una pequeña zona de la misma casualmente

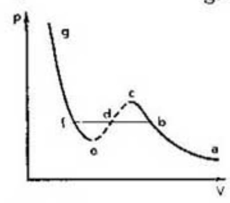


Fig. 8.

se ha comprimido, aunque sea como resultado de las fluctuacionés de que se ha hablado en el § 64. Entonces la presión también disminuirá, es decir, se hace menor que la presión del medio ambiente, lo cual, a su vez, causa una compresión ulterior, y así sucesivamente, es decir, la pequeña zona dada continuará comprimiéndose a velocidad acelerada. Esto significa que los estados considerados de la sustancia serían completamente inestables, por lo tanto no se pueden efectuar en la realidad.

La existencia de un sector irrealizable *ec* de la isoterma indica que al variar gradualmente el volumen, la sustancia no puede seguir permaneciendo todo el tiempo como medio homogéneo; en un momento determinado debe haber un cambio brusco (a saltos) del estado y un desdoblamiento de la sustancia en dos fases. En otras palabras, la verdadera isoterma debe tener el aspecto de una línea quebrada *abfg*. La parte *ab* responde al estado gaseoso de la sustancia, y la *fg*, al estado líquido. El segmento rectilíneo horizontal *bf* corresponde a los estados bifásicos: transición del gas a líquido que (a la temperatura dada) se produce a una presión constante. Se puede demostrar que el segmento *bf* debe estar situado de tal manera, que las áreas *bcd* y *def* sean iguales.

En lo que respecta a los sectores *bc* y *ef* de la isoterma, hay que decir que responden a los estados metastables del vapor subenfriado y líquido recalentado (V. el § 68). Vemos que hay determinados límites (representados por los puntos *c* y *e*), más allá de los cuales

es imposible subenfriar el vapor o recalentar el líquido. Al elevar la temperatura, el segmento rectilíneo de la isoterma disminuye y a la temperatura crítica se reduce a un punto (el punto K de la fig. 7). La isoterma *3* que pasa por este punto, separa los dos tipos de isotermas: isotermas monótonas *1*, *2*, e isotermas *4*, *5*, y *6* con mínimos y máximos, en las cuales imprescindiblemente se descompone la sustancia en dos fases.

Si se unen entre si los puntos iniciales y finales de los segmentos rectilíneos de las isotermas (curva a de la fig. 7), se obtiene una curva que representa la de equilibrio de fases del líquido y del vapor en el diagrama p, V. El máximo K de esta curva es el punto crítico.

Si se unen entre sí los puntos semejantes c y e de la fig. 8, se obtiene una curva (curva b de la fig. 7) que limita la región en que la sustancia no dividida en fases no puede existir incluso en estado metastable.

En el punto crítico confluyen los tres puntos en que el segmento rectilíneo corta a la isoterma de Van der Waals. De lo cual se deduce que la tangente a la isoterma en el punto crítico es horizontal, es decir, la derivada de la presión con respecto al volumen se reduce a cero (siendo constante la temperatura)

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = 0.$$

La magnitud inversa de esta derivada es la compresibilidad de la sustancia; así tenemos que en el punto crítico, la compresibilidad de la sustancia es infinita.

El sector de la isoterma correspondiente al líquido recalentado, en parte puede resultar situado por debajo del eje de las abscisas (como en la isoterma 6 de la fig. 7). Este sector corresponde a los estados metastables del líquido «dilatado», de los cuales ya se ha hablado al final del § 51.

§ 71. Ley de los estados correspondientes

Los valores críticos del volumen, temperatura y presión se pueden relacionar con los parámetros a y b de la ecuación de Van der Waals.

Para ello, observemos que, siendo $T=T_c$ y $p=p_c$, las tres raíces de la ecuación de Van der Waals

$$V^3-\left(b+\frac{RT_c}{p_c}\right)V^2+\frac{a}{p_c}V-\frac{ab}{p_c}=0$$

son iguales entre sí y de valor igual al volumen crí-

tico V_c. Por eso, esta ecuación debe ser idéntica a la

$$(V-V_c)^3=V^3-3V^2V_c+3VV_c^2-V_c^3=0.$$

La comparación de los coeficientes de las incógnitas V con los mismos exponentes de las dos ecuaciones, nos da las tres igualdades siguientes:

$$b+\frac{RT_c}{p_c}=3V_c, \quad \frac{a}{p_c}=3V_c^2,$$
$$\frac{ab}{p_c}=V_c^3.$$

Estas igualdades, consideradas como ecuaciones con las incógnitas V_c, p_c, T_c, se resuelven fácilmente y dan

$$V_c=3b, \quad p_c=\frac{a}{27b^2}, \quad T_c=\frac{8a}{27bR}.$$

Con estas relaciones se pueden hacer las interesantes transformaciones siguientes de la ecuación de Van der Waals. Introduzcamos en esta ecuación, en lugar de las propias variables p, T y V, las relaciones de estas magnitudes respecto de sus valores críticos

$$p^*=\frac{p}{p_c}, \quad T^*=\frac{T}{T_c}, \quad V^*=\frac{V}{V_c}$$

(estas relaciones se denominan presión, temperatura y volumen *reducidos*). Mediante simples transformaciones es fácil convencerse de que la ecuación de Van der Waals adquiere el aspecto siguiente:

$$\left(p^*+\frac{3}{V^{*2}}\right)(3V^*-1)=8T^*.$$

De por sí, esta ecuación no representa gran interés. Lo notable es que en ella no entran las constantes a y b que dependen de la naturaleza del gas. En otras palabras, si en calidad de unidades para medir el volumen, la presión y la temperatura del gas, se utilizan los correspondientes valores críticos, la ecuación de estado resulta la misma para todas las sustancias. Este postulado se denomina *ley* o *principio de los estados correspondientes*.

Esta ley se referirá a todos los fenómenos relacionados de una u otra manera con la ecuación de estado y, entre ellos, al cambio de estado del gas al líquido. Así, la dependencia de la tensión del vapor saturado respecto de la temperatura expresada en la ecuación

$$\frac{p}{p_c}=f\left(\frac{T}{T_c}\right),$$

que relaciona las magnitudes reducidas correspondientes, debe tener carácter universal.
Una conclusión análoga se puede sacar para el calor de vaporización q. En este caso hay que considerar la relación adimensional del calor con respecto a una magnitud cualquiera de las mismas dimensiones (energía/mol); como tal se puede tomar RT_c. Según la ley de los estados correspondientes, la relación q/RT_c debe ser una función, igual para todas las sustancias, de la temperatura reducida:

$$\frac{q}{RT_c}=F\left(\frac{T}{T_c}\right).$$

Indiquemos que a bajas temperaturas, en comparación con la crítica, esta función tiende hacia un límite constante, igual aproximadamente a 10 (según los datos experimentales).
Hay que subrayar que la ley de los estados correspondientes sólo es de carácter aproximado; no obstante, con su ayuda se pueden obtener resultados preliminares completamente aceptables.
Aunque hemos obtenido la ley de los estados correspondientes a partir de la ecuación de Van der Waals, de por sí es más exacta que esta ecuación, ya que, en realidad, no está relacionada con ningún aspecto concreto de la ecuación de estado, sino que solamente es una consecuencia de que en la ecuación entran sólo dos constantes a y b. Otra ecuación de estado con dos parámetros también nos llevaría a la ley de los estados correspondientes.

§ 72. Punto triple

Como ya se sabe, el equilibrio de dos fases puede tener lugar solamente a determinada relación entre la temperatura y la presión; esta dependencia se expresa mediante determinada curva en el plano p, T. Está claro que tres fases de una misma sustancia no pueden hallarse al mismo tiempo en equilibrio entre sí a lo largo de una línea. Este equilibrio se verifica solamente en un punto determinado del diagrama p, T, es decir, a presión y temperatura completamente determinadas. Este es el punto en que concurren las curvas de equilibrio de cada par de las tres fases dadas. Los puntos de equilibrio de tres fases se denominan *puntos triples*. Así, por ejemplo, para el agua,

la existencia simultánea de hielo, vapor y agua líquida puede ocurrir solamente a la presión de 4,62 mm Hg y a la temperatura de $+0,01°$ C.
Como tres fases ya se hallan en equilibrio sólo en un punto, no puede haber, en general, cuatro o más fases en equilibrio simultáneamente entre sí.
El hecho de que a los puntos triples les corresponden valores completamente determinados de la temperatura, los hace excepcionalmente útiles como puntos estándar de la escala de temperaturas. Su reproducción está libre de las dificultades relacionadas con la necesidad de mantener una presión determinada, como lo exige, por ejemplo, la elección como punto estándar de la temperatura de fusión del hielo a la presión atmosférica (en general cualquier punto de equilibrio de dos fases).

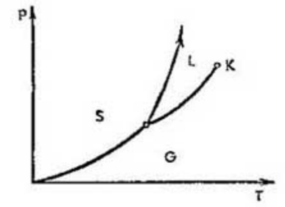


Fig. 9.

La definición de grado absoluto admitida en la actualidad se basa precisamente en esta elección: la temperatura del punto triple del agua se ha tomado exactamente igual a 273,16° K. No obstante hay que decir que en la exactitud de medición de la temperatura y de la presión de que se dispone en la actualidad, esta definición no se distingue de la definición basada en el punto de fusión del hielo tomado igual a 273,15° K.
En la fig. 9 se representa esquemáticamente el aspecto del diagrama de una sustancia que tiene solamente tres fases: sólida, líquida y gaseosa. A estas tres fases les corresponden las regiones del diagrama señaladas con las letras S, L y G, y las líneas que las separan, son las de equilibrio de las dos fases correspondientes. La inclinación de la curva de fusión se representa como la del caso habitual de dilatación de los cuerpos al fundirse (V. el § 67). Para los pocos casos en que en la fusión se produce una compresión de la sustancia, la curva va inclinada en sentido contrario.

Del diagrama de fases se ve que al calentar la sustancia, no es obligatorio que ésta pase por el estado líquido para convertirse en gas. Al calentar un cuerpo sólido a presiones inferiores a la del punto triple, se transforma directamente en vapor; esta transición de fases se denomina *sublimación*. Así, el anhídrido carbónico sólido se sublima a la presión atmosférica, ya que su punto triple corresponde a la presión de 5,1 atm (y a la temperatura de —56,6° C).

La curva de equilibrio del líquido y del gas termina en el punto crítico (punto K de la fig. 9). Sin embargo, en los cambios de estado líquido y sólido no puede haber puntos críticos (como ya se ha indicado en el § 69). Por eso, la curva de fusión no puede terminarse simplemente, sino que debe continuar indefinidamente.

Por otra parte, la curva de equilibrio del sólido con el gas (curva de sublimación) parte del origen de coordenadas, es decir, a la temperatura del cero absoluto,

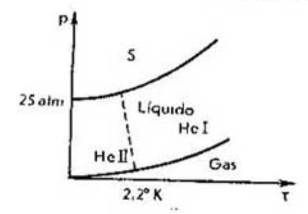


Fig 10.

la sustancia se halla en estado sólido, a cualquier presión. Esta circunstancia es una consecuencia indispensable del concepto habitual de temperatura basado en la Mecánica clásica. Según este concepto, al cero absoluto, la energía cinética de los átomos se reduce a cero, es decir, todos los átomos están inmóviles. En este caso, el estado de equilibrio del cuerpo será el estado en que la disposición de los átomos corresponda a la mínima energía de interacción de los átomos. Esta disposición, diferenciándose de todas las demás disposiciones por sus propiedades, debe ser ordenada, es decir, debe representar una red espacial. Esto significa que al cero absoluto la sustancia debe ser cristalina.

No obstante, en la naturaleza hay una excepción de esta regla: el helio, después de la licuación, permanece líquido a todas las temperaturas, incluso a la de cero absoluto. El diagrama de fases del helio (isótopo He^4) se representa en la fig. 10 (en el § 74 se hablará

del sentido que tiene la línea de trazos de este diagrama). Vemos que las curvas de vaporización y de fusión no se cortan en ninguna parte, es decir, no hay punto triple. La curva de fusión corta al eje de ordenadas a la presión de $p=25$ atm, lo cual significa que para la solidificación no sólo hay que bajar la temperatura del helio, sino que, al mismo tiempo, hay que elevar la presión por lo menos hasta 25 atm.

De lo dicho está claro que este comportamiento del helio es inexplicable desde el punto de vista de los conceptos clásicos. Efectivamente, este comportamiento está relacionado con los fenómenos cuánticos. Como ya se ha indicado en el § 50, el movimiento de los átomos, según la Mecánica cuántica, no cesa por completo, incluso a la temperatura del cero absoluto. En concordancia con ello, deja de ser justa también la conclusión sacada más arriba de la inevitabilidad de la solidificación de la sustancia a esta temperatura. Las propiedades cuánticas de la sustancia se revelan en alto grado a bajas temperaturas, cuando no las protege el movimiento térmico de los átomos. Todas las sustancias, a excepción del helio, se solidifican antes de que estas propiedades se revelen en grado suficiente. Sólo el helio llega a transformarse en «líquido cuántico», líquido que ya no es obligatorio que se solidifique. En el § 124 se hablará de otras propiedades excepcionales de este líquido.

§ 73. Modificaciones alotrópicas

La región del estado sólido generalmente no es de una misma fase. A diferentes presiones y temperaturas, la sustancia puede hallarse en distintas formas cristalinas (alotrópicas), cada una de las cuales se caracteriza por tener una estructura determinada. Estas distintas formas representan diferentes fases de la sustancia y se denominan *modificaciones alotrópicas*. La propiedad de la sustancia de poseer varias modificaciones de éstas se denomina *polimorfismo*.

El polimorfismo está muy difundido. Casi todas las sustancias, tanto elementos, como compuestos químicos, poseen varias modificaciones alotrópicas (en el caso de los elementos químicos, se denominan también *formas alotrópicas* o *estados alotrópicos*). Ejemplos conocidos son las modificaciones del carbono (grafito y diamante), del azufre (que forma cristales rómbicos y monoclínicos), de la sílice (dife-

rentes minerales: cuarzo, tridimita, cristobalita), etc.

Como cualesquiera fases, las diferentes modificaciones o formas alotrópicas pueden hallarse en equilibrio entre sí solamente a lo largo de una línea determinada en el diagrama p, T, mientras que la transición de una forma a otra (denominada transformación polimórfica) va acompañada de absorción o desprendimiento de calor. Así, la transformación del llamado hierro α (de red cúbica de malla centrada) en hierro γ (de red cúbica de caras centradas) se efectúa a la presión atmosférica, siendo la temperatura de 910° C, y va acompañada por la absorción de unos 1600 J/mol de calor.

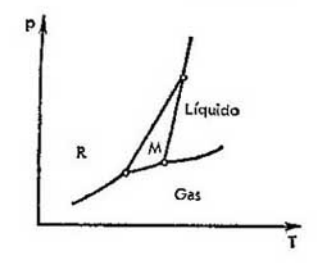


Fig. 11.

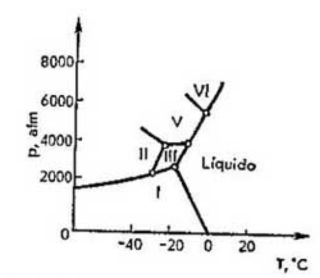


Fig. 12.

En la fig. 11 como ejemplo se representa esquemáticamente el diagrama de fases del azufre. Con las letras R y M se señalan las regiones de existencia estable de las dos fases sólidas: rómbica (azufre fundido o azufre α) y monoclínica. Vemos que aquí hay tres puntos triples.

En la fig. 12 se representa el diagrama de fases del agua. Las cinco variedades cristalinas del hielo se indican en el diagrama con las cifras I, II, III, V y VI. El hielo habitual corresponde a la región I; las demás modificaciones se obtienen solamente a presiones de millares de atmósferas. La región del vapor corresponde a presiones tan pequeñas, que es difícil de representar en la misma figura.

En las transiciones de fases entre distintas formas alotrópicas es característica la facilidad con que aparecen los estados metastables. El subenfriamiento o el recalentamiento del vapor o del líquido se puede efectuar solamente observando las precauciones co-

rrespondientes; por el contrario, la retención de las transiciones de fases en estado sólido y la existencia de variaciones cristalinas en condiciones «no permitidas» para ellas, son casi una regla. Esto es perfectamente comprensible: la disposición apretada de los átomos del cristal y la restricción de su movimiento térmico a pequeñas oscilaciones dificulta mucho la reestructuración de la red de una forma a la otra. La elevación de la temperatura, intensificando el movimiento térmico, acelera el proceso de reestructuración.

Recordemos a propósito de ello que, en cierto sentido, la estructura policristalina del sólido (a diferencia de la monocristalina) en general también es metastable. Por eso, al calentar un cuerpo de cristales pequeñas, los cristales se hacen mayores debido al crecimiento de unos cristales a costa de otros (este fenómeno se denomina *recristalización* o *recristalización sólida*). El estado amorfo de un cuerpo también puede ser metastable: el enturbamiento de los vibrios muy viejos, por ejemplo, se explica por la cristalización espontánea.

La transformación polimórfica se facilita, si hay en la fase vieja inclusiones de la nueva fase haciendo de «gérmenes» de la nueva fase. Un ejemplo manifiesto de ello es la transformación del estaño blanco ordinario (de estructura tetragonal) en estaño gris pulverulento (forma alotrópica de red cúbica). A la presión atmosférica y a 18° C, estas formas se hallan en equilibrio, siendo estable el blanco a temperaturas superiores a ésta, y el gris, a temperaturas inferiores a la misma. No obstante, de hecho, el estaño blanco puede existir a temperaturas bajas, pero si se pone en contacto con granitos de la forma gris, se pulveriza, transformándose en polvo gris.

La dificultad de la reestructuración de la red a bajas temperaturas puede conducir a la existencia de tales formas alotrópicas, que en ningunas condiciones, en general, son fases estables. Estas modificaciones comúnmente no figuran en el diagrama de fases, que expresa los estados estables de la sustancia. Esto se observa, por ejemplo, en el proceso del temple del acero. La solución sólida del carbono en el hierro γ (denominada austenita) es estable solamente a las temperaturas de 700—900° C (según el contenido de carbono), y a temperaturas más bajas debe transformarse en otras modificaciones. No obstante, si se enfría rápidamente la austenita (*temple*), en vez de esta transformación, en el metal se produce la

formación de cristales aciculares de una fase nueva: solución sólida de red tetragonal (llamada martensita) de dureza excepcional. Esta fase «intermedia» siempre es metastable y se descompone al calentarla lentamente hasta 250—300° (*revenido del acero*).

En la fig. 13 se representa el diagrama de fases del carbono (la región del estado gaseoso se halla a bajas presiones, imperceptibles a la escala del dibujo). Del diagrama se ve que a las presiones y temperaturas ordinarias, la modificación estable es el grafito. Sin embargo, el grafito y el diamante, en las condiciones

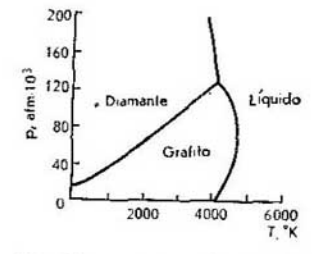


Fig. 13.

habituales, existen en forma de cristales completamente estables. Esto se debe a la gran diferencia estructural de estos cristales, lo cual exige una reestructuración considerable para transformar un cristal en otro (es característico que la densidad del diamante es 1,5 veces mayor que la del grafito). No obstante, al calentar el diamante a elevadas temperaturas, se transforma en grafito: a temperaturas superiores a 1700° K el diamante se deshace rápidamente, transformándose en polvo de grafito (el calentamiento se debe efectuar en el vacío para evitar que arda). En el diagrama se ve que el proceso inverso de transformación de grafito en diamante puede producirse solamente a presiones muy elevadas. La región de estabilidad del diamante está aproximadamente a la presión de 10 000 atm. Al mismo tiempo se necesita una elevada temperatura para que el proceso transcurra a velocidad suficiente. En la realidad, el proceso se realiza en la región de presiones de 50 000 a 100 000 atm y temperaturas de 1500 a 3000° K teniendo en cuenta que para la transformación ha de haber un catalizador metálico. La transformación espontánea del grafito en diamante se ha logrado observar a la presión de unas 130 000 atm y a temperaturas superiores a 3300° K; en este caso, al parecer,

se trata ya de la región que se halla no sólo más allá de la estabilidad del grafito, sino mas allá también de la metastabilidad del mismo, es decir, en la región de completa inestabilidad.

§ 74. Transiciones (de fase) de segundo orden

Ya se ha indicado que el paso de una fase a otra de distinta simetría no puede efectuarse de manera continua, como ocurre en el líquido y en el gas. En cada estado de agregación, el cuerpo posee una u otra simetría y, por eso, siempre se puede indicar a qué fase pertenece.

La transición entre distintas modificaciones cristalinas (alotrópicas) se efectúa habitualmente mediante una transición de fase, en la cual se produce una reestructuración súbita, a saltos, de la red cristalina y el estado de agregación del cuerpo experimenta un salto. No obstante, junto a estas transiciones a saltos, puede haber otro tipo de transformaciones relacionadas con la variación de la simetría.

Los ejemplos reales de estas transiciones son relativamente complejos en lo que se refiere a los detalles de la estructura cristalina de los cuerpos. Por eso, para ilustración de la naturaleza de estas transiciones recurriremos a un ejemplo imaginario.

Representémonos un cuerpo que a bajas temperaturas cristaliza en el sistema tetragonal, es decir, que posee una red de celdillas en forma de paralelepípedos rectangulares de base cuadrada y de altura c diferente de la arista a de la base. Supongamos que la diferencia entre las longitudes a y c es insignificante, es decir, que la red del cristal, aunque es tetragonal, se aproxima a la cúbica. Supongamos, además, que en el proceso de dilatación térmica, las aristas a se dilatan más aprisa que la altura c. Entonces, con el aumento de la temperatura, las longitudes de todos los lados del paralelepípedo elemental se aproximan y a cierta temperatura llegan a ser iguales; con el calentamiento ulterior del cuerpo, las tres aristas se dilatan a la misma velocidad, permaneciendo iguales. Está claro que en cuanto se alcanza la igualdad $a=c$, cambia inmediatamente la simetría de la red, transformándose de tetragonal en cúbica, con lo cual se obtiene, en esencia, otra modificación de la sustancia.

Este ejemplo es característico por no producirse ninguna discontinuidad en el cambio de estado de agregación del cuerpo. La disposición de los átomos en el

cristal varía continuamente. Sin embargo, un desplazamiento infinitamente pequeño de los átomos de la desposición simétrica en la red de la modificación cúbica (bajando la temperatura) es suficiente para que la simetría de la red cambie inmediatamente. Mientras las tres aristas de la celdilla sean iguales, la red será cúbica; pero en cuanto aparezca una diferencia, por pequeña que sea, entre las longitudes a y c, la red se transforma en tetragonal.

El paso de una modificación alotrópica a otra realizado de esta manera se denomina *transición (de fase) de segundo orden*, en contraposición a las corrientes transiciones de fase, que, debido a ello, se denominan *transiciones (de fase) de primer orden* *).

De esta manera tenemos que la transición de segundo orden es continua en el sentido de que el estado de agregación del cuerpo varía de manera continua. No obstante hay que subrayar que en el punto de transición varía la simetría, se sobrentiende que de manera discontinua; por lo tanto siempre se puede indicar a qué fase (de las dos) pertenece el cuerpo. Pero, mientras en el punto de transición de primer orden los cuerpos se hallan en equilibrio en dos fases diferentes, en el de transición de segundo orden los estados de agregación de las dos fases coinciden.

La continuidad del estado de agregación en la transición de fase de segundo orden conduce a que tampoco haya discontinuidad en las magnitudes que caracterizan el estado térmico del cuerpo: volumen, energía interna, entalpia, etc. Por eso, en particular, esta transición no va acompañada de desprendimiento o de absorción de calor.

Al mismo tiempo, en el punto de transición se produce una variación discontinua del carácter de la dependencia de estas magnitudes respecto de la temperatura. Así, por ejemplo, en el ejemplo arriba examinado está claro que la dilatación térmica del cristal se efectuará de diferente manera cuando tenga lugar solamente una variación general del volumen de la red (en el

---

*) El ejemplo arriba descrito no es completamente imaginario. Variaciones parecidas ocurren en la red del titanato de bario ($BaTiO_3$). A la temperatura ambiente, esta red es tetragonal, diferenciándose a y c en 1%. Al elevar la temperatura, la longitud a aumenta y c disminuye. A 120° C se efectúa la transición a la modificación cúbica, pero en el caso real, los valores de a y c en el punto de transición sufren, no obstante, una pequeña discontinuidad, así que la transición es de primer orden.

caso de la simetría cúbica del cristal), o cuando el calentamiento vaya acompañado de deformación de las celdillas, es decir, de distinta variación de las alturas y de las longitudes de los lados de las bases, como ocurre en la simetría tetragonal. Está claro también que la cantidad de calor necesaria para el calentamiento por igual en estas condiciones, será diferente. Esto significa que en el punto de transición de segundo orden, las derivadas de las características térmicas del cuerpo respecto de la temperatura son discontinuas: la derivada $\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$, es decir, el coeficiente de dilatación térmica sufre una discontinuidad brusca; la derivada $\left(\frac{dW}{dT}\right)_p$, es decir, la capacidad calorífica C_p también es discontinua, etc.

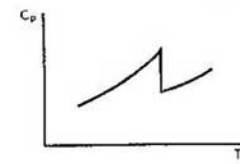


Fig. 14.

Precisamente estas discontinuidades son la propiedad característica fundamental de las transiciones de segundo orden, que aparecen en las mediciones térmicas. En la fig. 14 se representa un carácter típico de la variación de la capacidad calorífica con la temperatura cerca del punto de transición: el aumento gradual se interrumpe bruscamente con un descenso a manera de salto, después de lo cual la capacidad calorífica empieza de nuevo a elevarse.

En las transiciones de segundo orden también hay discontinuidad en las derivadas de las magnitudes térmicas respecto de la presión. Así, por ejemplo, hay discontinuidad en la derivada $\left(\frac{dV}{dp}\right)_T$, es decir, en la compresibilidad isotérmica del cuerpo.

Volvamos de nuevo al ejemplo imaginario de antes y señalemos la siguiente propiedad de la variación de la simetría en esta transición: la red de la modificación cúbica posee todos los elementos de simetría de la modificación tetragonal y, además, una serie de elementos más. En este sentido se puede decir que la transición se efectúa entre dos fases, de las cuales una posee una simetría más elevada que la

otra. En realidad esta propiedad es de carácter general para todas las transiciones de segundo orden.

Esta circunstancia es ya una limitación (y en realidad no es la única) para la posible existencia de la transición de segundo orden. Así, no puede haber esta transición entre los cristales del sistema regular y del hexagonal: no se puede decir que una de estas simetrías es superior a la otra (pues en la primera hay ejes cuaternarios que no hay en la segunda, pero en cambio no hay ejes senarios).

Se puede demostrar también que es imposible la transición de segundo orden entre el cristal y el líquido.

La dirección de la discontinuidad de la capacidad calorífica en el punto de transición de segundo orden está relacionada con la dirección de la variación de la simetría: la capacidad calorífica disminuye al pasar de una fase menos simétrica a otra más simétrica. En la mayoría de los casos, la fase más simétrica es la de temperatura más elevada y, entonces, la discontinuidad de la capacidad calorífica se halla precisamente como se representa en la fig. 14. Esta secuencia térmica de las fases, no obstante, no es obligatoria. Así, por ejemplo, la sal de Rochelle o sal de Seignette, $NaK(C_4H_4O_6)\cdot 4H_2O$, tiene dos puntos de transición de segundo orden (a la temperatura de $-18°$ C y a la de $23°$ C), entre los cuales los cristales son del sistema monoclínico, mientras que a las temperaturas fuera de este intervalo, la sal de Rochelle forma cristales rómbicos. Está claro que la transición (al elevar la temperatura) a través del punto superior de estos dos está relacionada con el aumento de simetría; pero la transición a través del punto inferior lo está con la misma disminución de simetría.

Ya se ha dicho que las corrientes transiciones de fases frecuentemente van acompañadas de fenómenos de recalentamiento o de subenfriamiento cuando una u otra fase continúa existiendo (como metastable) en condiciones en que la estable es ya la otra fase. La naturaleza de estos fenómenos está relacionada con la necesidad de haber «centros» de crecimiento de la nueva fase. Evidentemente en el caso de transiciones de segundo orden, estos fenómenos están excluidos, ya que una fase pasa a la otra de manera enteramente continua y de golpe. Esto se ve también muy claramente en el ejemplo examinado, donde la transición se ha reducido, en realidad, sólo a la variación del

carácter del desplazamiento de los átomos en el proceso de dilatación térmica.

Las transiciones de segundo orden no se reducen solamente a las transiciones entre distintas modificaciones alotrópicas. Pero siempre se relacionan con la aparición de una propiedad cualitativa nueva del cuerpo al variar continuamente el estado de agregación. Esto puede ser otra propiedad cualquiera de simetría (relacionada con las propiedades magnéticas de la sustancia); puede ser también la aparición de la llamada superconductibilidad, es decir, la desaparición de la resistencia eléctrica.

Por último, una transición de segundo orden muy peculiar tiene lugar a la temperatura de unos 2,2° K en el helio líquido. En esta transición, el líquido sigue siendo líquido, pero adquiere nuevas propiedades completamente distintas (V. el § 124). La línea de trazos en el diagrama de estados del helio (fig. 10) divide precisamente las zonas de existencia de estas dos fases denominadas helio *I* y helio *II*.

§ 75. Ordenación de los cristales

Todas las estructuras cristalinas estudiadas en el § 47 poseen la propiedad común de que los átomos de cada clase se hallan en lugares completamente determinados y, viceversa, en cada nudo de la malla debe haber un átomo de determinada clase. Se puede decir que el número de átomos de cada clase es igual al de lugares que hay en la malla cristalina.

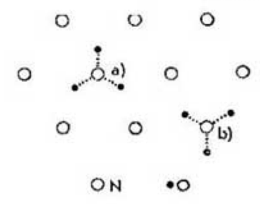


Fig. 15.

No obstante, hay estructuras que no poseen esta propiedad. Tal es, por ejemplo, la del nitrato de sodio o nitrato de Chile, $NaNO_3$. Sin detenernos en detalles, baste indicar que los grupos NO_3 de este cristal forman capas en las cuales los átomos de N se ubican según vértices de triángulos equiláteros, y los de O, alrededor de los de N, ocupando las posiciones *a* o *b* (fig. 15). La posibilidad de estas dos orientaciones de los

grupos NO_3 significa que el número de lugares en que pueden hallarse los átomos de O es dos veces superior al número de estos átomos.

A temperaturas suficientemente bajas, los átomos de oxígeno escogen lugares completamente determinados (en realidad, en cada capa todos los grupos NO_3 tienen la misma orientación, teniendo en cuenta que las capas de orientación *a* alternan con las del tipo *b*). Este cristal se denomina *cristal completamente ordenado*.

No obstante, al elevar la temperatura, la disposición ordenada de los átomos se altera: además de los grupos NO_3 que ocupan una posición regular («propia»), aparecen grupos de orientación irregular («ajena»). A medida que disminuye «el grado de ordenación», es decir, a medida que aumenta la parte de los NO_3

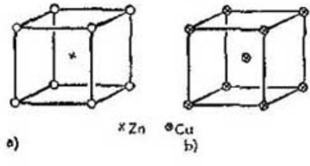


Fig. 16.

orientados «irregularmente», se aproxima y, al fin y al cabo, llega el momento (a la temperatura de 275° C) en que las orientaciones «propias» y «ajenas» se mezclan por completo: cada uno de los grupos NO_3 puede hallarse con la misma probabilidad en una o en otra posición. En este estado el cristal se denomina *desordenado*. Todas las capas de NO_3 resultan en este caso equivalentes cristalográficamente, es decir, se produce una variación (aumento) de la simetría del cristal.

El fenómeno de ordenación de los cristales está muy difundido en las aleaciones. Así, por ejemplo, los cristales del latón (aleación CuZn), a bajas temperaturas poseen una red cúbica de átomos de Cu en los nudos (vértices) y de átomos de Zn en los centros de las mallas cúbicas (fig. 16, *a*). Esta estructura corresponde al cristal completamente ordenado. Sin embargo, los átomos Cu y Zn pueden permutar de lugar; en este sentido se puede decir que en el cristal, el número de lugares permitidos para cada clase de átomos supera al número de estos átomos. Con el aumento de la temperatura, el número de átomos dispuestos «irregularmente» aumenta y a 450° C el desorden es completo: en cada nudo de la red con la

misma probabilidad se puede encontrar un átomo de Cu que de Zn, de manera que todos los nudos resultan equivalentes (fig. 16, *b*). En este momento, naturalmente, la simetría del cristal cambia: la red cúbica simple de Bravais se transforma en cúbica de malla centrada.

En los dos ejemplos descritos, el paso al estado desordenado se produce mediante una transición de segundo orden. El grado de ordenación disminuye continuamente con el aumento de la temperatura hasta que, a una temperatura determinada, desaparece por completo: este es el punto de transición.

No obstante, esta manera de pasar al estado desordenado no es una regla general; puede también efectuarse como una transición discontinua corriente. En estos casos, la disposición ordenada de los átomos del cristal, al elevar la temperatura, se altera al principio en un grado relativamente pequeño; pero a determinada temperatura, el cristal pasa bruscamente al estado desordenado con los átomos completamente mezclados. Tal es, por ejemplo, la transición de la aleación Cu_3Au a la temperatura de 390° C. En la fase desordenada, los átomos de Cu y de Au están mezclados por todos los nudos de la red cúbica de caras centradas, mientras que en el cristal ordenado, los átomos de Au ocupan los nudos, y los átomos Cu, los centros de las caras de las mallas cúbicas.

§ 76. Cristales líquidos

Además de los estados cristalino anisótropo y líquido isótropo, la sustancia puede hallarse en un estado peculiar formando los llamados *cristales líquidos* o *líquidos cristalinos*. Por las propiedades mecánicas, las sustancias en este estado se parecen a los líquidos corrientes: son fluidos, teniendo en cuenta que entre los cristales líquidos hay sustancias de fácil movilidad (poco viscosas), y de menor movilidad (de gran viscosidad). Al mismo tiempo, estos líquidos se diferencian de los corrientes por su anisotropía, que se revela de manera más notable en las propiedades ópticas.

Este estado líquido cristalino se observa en muchos compuestos orgánicos de grandes moléculas, generalmente de forma alargada. Este estado no es tan raro como se podría suponer; hablando en términos generales se puede decir que de cada doscientos compuestos orgánicos uno forma cristales líquidos.

La naturaleza física del estado líquido cristalino consiste, al parecer, en lo siguiente: en el líquido corriente, la disposición y orientación mutuas de las moléculas son completamente arbitrarias; en otras palabras, en el movimiento térmico, las moléculas del líquido efectúan tanto desplazamientos caóticos de traslación, como de rotación; mientras que en el cristal líquido, aunque, considerado como un todo, las moléculas están dispuestas desordenadamente en el espacio, su orientación mutua es ordenada. En otras palabras, solamente el desplazamiento térmico de traslación de las moléculas es caótico; pero no su rotación. El ejemplo más sencillo de esta clase de estructuras se puede considerar el líquido formado de moléculas en forma de barritas o palitos que pueden desplazarse arbitrariamente unas con respecto a las otras, permaneciendo, no obstante, paralelas entre sí. La posibilidad del desplazamiento de traslación sin obstáculos condiciona las propiedades líquidas de la sustancia, la fluidez. La orientación ordenada de las moléculas conduce a la anisotropía de la sustancia. Así, por ejemplo, está claro que las propiedades de la sustancia en dirección de la orientación de las moléculas en forma de barritas, serán diferentes de las propiedades en otras direcciones.

Generalmente los cristales líquidos no son «monocristales», sino un agregado «policristalino», compuesto de gran cantidad de cristales líquidos en forma de gotitas orientados entre sí de distintas maneras. Por esta razón, los cristales líquidos generalmente parecen líquidos turbios: esto es debido a la dispersión desordenada de la luz en los límites entre las distintas gotitas. Con ayuda de un intenso campo eléctrico o de un campo magnético altamente excitado, en algunos casos se puede conseguir que todas las gotitas adquieran la misma orientación. En este caso se obtiene un «monocristal» líquido casi transparente. Si se introduce un cristal líquido en un líquido cualquiera, con el cual no se mezcle, las diferentes gotitas del cristal líquido a veces adquieren una forma esférica, otras, ovalada, y en ciertos casos se puede observar incluso una especie de poliedros raros con aristas y ángulos suavizados altamente.

Las sustancias en estado líquido cristalino poseen también las fases sólida cristalina y líquida isótropa. En este caso, la secuencia de formación de estas fases es la siguiente: a bajas temperaturas la sustancia es un cristal sólido, al elevar la temperatura pasa al

estado líquido cristalino, y con el aumento ulterior de la temperatura se transforma en líquido corriente. Muchas sustancias forman dos o más modificaciones alotrópicas líquido cristalinas. Como todas las transiciones de fases, la transición de una fase líquido cristalina a otra transcurre a temperaturas completamente determinadas y va acompañada de desprendimiento o de absorción de calor.

Capítulo X

SOLUCIONES

§ 77. Solubilidad

Se entiende por *solución* la mezcla molecular de dos o más sustancias. En este caso, la proporción de las distintas sustancias puede variar dentro de amplios límites. Si una de las sustancias está en mayor cantidad que las demás, se denomina solvente, y las demás, solutos. La composición de la solución se caracteriza por su *concentración*, la cual expresa las proporciones cuantitativas de las sustancias de la mezcla, denominadas habitualmente componentes de la mezcla. La concentración puede determinarse de diferentes maneras. Desde el punto de vista físico es más importante la concentración molar, o molaridad, que es la relación entre los números de moléculas (o, lo que es lo mismo, entre las cantidades expresadas en moles). También se usan las concentraciones en peso, o másicas, en volumen (cantidad de sustancia disuelta en determinado volumen del solvente), etc.

El proceso de disolución va acompañado de desprendimiento o de absorción de calor. La cantidad de este calor desprendido o absorbido no sólo depende de la cantidad del soluto, sino también de la del solvente. Se entiende por *calor de disolución* (calor de solución o de dilución) la cantidad de calor que se desprende o se absorbe al disolver una molécula-gramo de soluto en una cantidad tan grande de solvente, que la ulterior dilución de la solución no acarree ningún efecto térmico. Así, el calor de disolución del ácido sulfúrico (H_2SO_4) en agua es igual a +75 000 J (el signo más indica que el calor se desprende); el calor de disolución de la sal amoníaco (NH_4Cl) es igual a — 16 500 J (el signo menos indica que el calor se absorbe).

La solubilidad de dos sustancias generalmente tiene límites determinados: en una cantidad dada de solvente no se puede disolver más que determinada cantidad de sustancia. La solución de mayor cantidad de sustancia que se puede disolver en ella, se denomina saturada. Si a esta solución se le añade cierta cantidad de soluto, ésta no se disolverá; por eso se puede decir que la solución saturada es la que se halla en equilibrio térmico con el soluto puro.

La concentración de una solución saturada caracteriza la capacidad de la sustancia considerada de disolverse en el solvente dado. Esta magnitud se denomina simplemente *solubilidad* de la sustancia considerada. Hablando en general, la solubilidad depende de la temperatura. El principio de Le Chatelier-Braun ofrece la posibilidad de relacionar esta dependencia con el signo del calor de disolución.

Supongamos que en la disolución se absorbe calor (por ejemplo, en la disolución de la sal amoníaco en el agua). Supongamos también que tenemos una solución saturada en equilibrio con sal amoníaco no disuelta. Si se calienta este sistema, se alterará el equilibrio y deberán iniciarse ciertos procesos que tiendan a debilitar las causas externas que alteran el equilibrio del mismo (el calentamiento). En este caso esto significa que la solubilidad de la sal amoníaco en el agua se eleva de manera que se produzca una disolución complementaria acompañada de absorción de calor.

De esta manera tenemos que, si en la disolución se absorbe calor, la solubilidad aumenta al elevar la temperatura. Y viceversa, si en la disolución se desprende calor, la elevación de la temperatura acarrea una disminución de la solubilidad.

La disolución de gas en líquido generalmente va acompañada de una gran reducción del volumen: el volumen de la solución es considerablemente menor que la suma de los volúmenes primitivos del solvente y del gas soluto (así, por ejemplo, la disolución de un mol de nitrógeno en una gran cantidad de agua a la temperatura ambiente y presión atmosférica, acarrea un aumento del volumen del líquido en 40 cm^3, mientras que el volumen de esta cantidad de gas es de 22 400 cm^3). Basándonos en el principio de Le Chatelier-Braun deducimos de esto que la solubilidad del gas en el líquido aumenta (a la temperatura dada) con la presión del gas que se halla sobre la superficie del líquido.

El carácter de dependencia de la solubilidad del gas respecto de la presión es fácil establecerlo para las soluciones diluidas o débiles. *Soluciones diluidas* o *débiles* se denominan, en general, las soluciones en que la cantidad de moléculas del soluto es pequeña en comparación con la del solvente.

Para establecerlo basémonos en que el equilibrio térmico (en el caso considerado, el equilibrio entre el gas y su solución saturada), por su naturaleza mole-

cular, es de *carácter móvil*. Esto significa que después de alcanzar el equilibrio, las moléculas del gas pasarán del gas a la solución y de la solución al gas, siendo igual la cantidad de moléculas que, por segundo, pasen del gas a la solución y de la solución al gas. El número de moléculas de gas que se disuelven en el líquido es proporcional al número de colisiones (por segundo) de las moléculas del gas sobre la superficie del líquido. A su vez, este número es proporcional, a la temperatura dada, a la densidad del gas y, por consiguiente, a la presión del mismo. De la misma manera tenemos que el número de moléculas de gas que se desprenden de la solución, es proporcional a la concentración de la misma. Por eso, de la igualdad de ambos números de moléculas se deduce que la concentración de la solución saturada, es decir, la solubilidad del gas es proporcional a la presión del mismo sobre la solución (*ley de Henry*).

Hay que recordar que esta ley es justa solamente para las soluciones débiles (en el caso contrario, los razonamientos expuestos no sirven, ya que, debido a la interacción de las moléculas de gas entre sí en la solución, el número de estas moléculas que se desprenden de la solución, ya no se puede considerar simplemente proporcional a la concentración). Por eso, la ley de Henry es aplicable, por ejemplo, al oxígeno y al nitrógeno, que difícilmente se disuelven en el agua; pero no se puede aplicar a la disolución del anhídrido carbónico o del amoniaco, que se disuelven fácilmente en la misma.

En la inmensa mayoría de los casos de disolución de gas en líquido se desprende calor, cosa completamente natural debido a que las moléculas pasan de un medio en que las interacciones moleculares son débiles (gas), a un medio en que son fuertemente atraídas por las moléculas del solvente. En correspondencia con ello, la solubilidad de los gases en los líquidos disminuye, a la presión dada, con el aumento de la temperatura.

§ 78. Mezclas de líquidos

Las sustancias enrarecidas de tal manera que la interacción de las moléculas desempeñe muy pequeño papel, pueden mezclarse libremente entre sí. En este sentido se puede decir que todos los gases se mezclan en cualesquiera proporciones.

Sin embargo, el mezclar los líquidos pueden ocurrir distintos casos. Hay líquidos que se mezclan entre sí

en cualesquiera proporciones (por ejemplo, el alcohol y el agua). Por el contrario, la disolución de otros líquidos entre sí es limitada y en distintas proporciones. Así, por ejemplo, el agua y el keroseno prácticamente no se mezclan entre sí; en el agua, a la temperatura de la habitación, no se puede disolver más de un 8% (en peso) de éter, etc.

La miscibilidad de los líquidos entre sí es cómodo representarla gráficamente mediante un diagrama en el cual el eje de las abscisas mide la concentración *c* de la mezcla (por ejemplo, en tanto por ciento del peso), y el de las ordenadas, la temperatura (o la presión, si nos interesa la solubilidad en función de la presión a la temperatura dada).

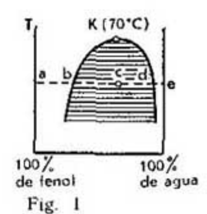


Fig. 1

En la fig. 1 se representa un diagrama de éstos para la mezcla del agua y del fenol (C_6H_5OH). Uno de los ejes verticales corresponde a 0% de agua, es decir, al fenol puro, y el otro, al agua pura.

Todos los puntos de las zonas no rayadas del diagrama corresponden a las mezclas homogéneas de ambos componentes, y la curva que circunscribe la zona rayada, determina el límite de miscibilidad de estos líquidos. Así, a la temperatura correspondiente a la recta horizontal *ae*, el punto *b* expresa el límite de miscibilidad del agua en el fenol, y el punto *d*, el de miscibilidad del fenol en el agua. Si se mezclan el agua y el fenol en las cantidades correspondientes a un punto cualquiera *c* dentro de la zona rayada, se producirá una estratificación del líquido en dos capas, una debajo de otra: el líquido más denso estará debajo y el menos denso, encima. Estas dos capas líquidas en equilibrio representan dos fases diferentes. Una es la solución saturada de agua en fenol (representada por el punto *b*), y la otra, la solución saturada de fenol en agua (punto *d*). En este caso es fácil demostrar (de manera análoga a como se ha hecho en el § 66 para el diagrama de fases del líquido y vapor) que la cantidad de las dos fases se determinará mediante el mismo principio del brazo de palanca, es decir, éstas serán inversamente proporcionales a las longitudes de los segmentos *cb* y *cd*.

Si la solubilidad mutua de dos líquidos aumenta con la temperatura, puede llegar un momento en que su miscibilidad sea ilimitada. Este caso tiene lugar, por ejemplo, entre el fenol y el agua: a una temperatura superior a 70° C, los dos líquidos se mezclan en cualesquiera proporciones. Esta temperatura límite se denomina *temperatura crítica de la mezcla*, y el corres-

pondiente punto K del diagrama de fases (fig. 1), *punto crítico de la mezcla.* Este punto, por sus propiedades, es análogo en mucho al punto crítico de equilibrio del líquido y del gas.

Hay casos también en que el punto crítico no es el límite superior, sino el inferior de la zona confinada por la miscibilidad de los dos líquidos. Tal es el caso, por ejemplo, del agua y la trietilamina

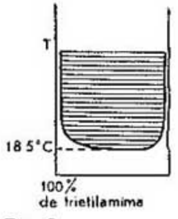


Fig. 2.

T
208°C
60,8°C
100%
de nicotina
100%
de agua

Fig. 3.

($N(C_2H_5)_3$), que se mezclan en cualesquiera proporciones a temperaturas inferiores a determinada temperatura crítica (fig. 2). Por último, en algunos casos hay dos temperaturas críticas, superior e inferior, entre las cuales la miscibilidad mutua de dos líquidos es limitada. Este caso tiene lugar, por ejemplo, en la mezcla del agua con la nicotina (fig. 3).

§ 79. Soluciones sólidas

Algunas sustancias tienen la propiedad de formar juntas cristales mixtos, es decir, cristales con átomos de una y otra sustancia. Estos cristales mixtos se denominan *soluciones* (disoluciones) *sólidas*. La capacidad de formación de soluciones sólidas está altamente difundida sobre todo en los metales (aleaciones).

Cuando se habla de cristales mixtos como soluciones sólidas, se sobrentiende que la composición de los cristales puede variar dentro de intervalos más o menos extensos. Esto los diferencia de los cristales de los «compuestos químicos», cuya composición debe ser completamente determinada. Mientras la estructura cristalina de la solución sólida está relacionada directamente con la estructura de uno u otro componente, la del compuesto químico es específica y característica.

La mayoría absoluta de las soluciones sólidas pertenece al llamado *tipo substitucional.* Esta solución se

obtiene substituyendo parte de los átomos de la red cristalina de una sustancia por átomos de la otra. Es natural que para poderse efectuar esta substitución, las dimensiones de los átomos del soluto deben ser aproximadamente iguales a las de los átomos del solvente. A este tipo de soluciones substitucionales pertenece, en particular, la mayoría de las aleaciones de los metales. Incluso hay casos de disolución mutua ilimitada de ambos componentes de la aleación (por ejemplo, la aleación de cobre con oro), para lo cual, claro está, por lo menos es necesario que los dos componentes posean redes cristalinas del mismo tipo. Las soluciones sólidas del tipo substitucional pueden formarse no sólo de elementos químicos, sino también de compuestos químicos. En este último caso, el fenómeno se denomina *isomorfismo*. En estos cristales mixtos, los átomos de una sustancia substituyen a los de otra.

Para formar soluciones sólidas no es obligatorio, ni mucho menos, el parecido químico de ambos compuestos. Sin embargo, la estructura molecular de ambas sustancias debe ser del mismo tipo. Por eso, junto a las sustancias isomorfas químicamente parecidas (como el $ZnSo_4$ y el $MgSO_4$), se encuentran también pares de sustancias isomorfas completamente diferentes desde el punto de vista de la composición química, a saber, el BaSO y el $KMnO_4$, el PbS y el NaBr, etc.

Además de la estructura molecular del mismo tipo, el isomorfismo exige redes cristalinas del mismo tipo y de dimensiones iguales o muy próximas. Así, la importancia de las dimensiones se ve en el ejemplo de los compuestos KCl, KBr y KI, que tienen una red del mismo tipo (tipo del NaCl), pero de diferente distancia entre los átomos vecinos (3,14; 3,29 y 3,52 Å respectivamente). La diferencia relativamente pequeña de las dimensiones de las redes del KCl y KBr les permite formar soluciones sólidas de cualquier composición, y la gran diferencia entre el KCl y el KI conduce a una solubilidad mutua limitada. Una mayor diferencia de dimensiones puede excluir en absoluto el isomorfismo.

Otro tipo de soluciones sólidas es el de las *aleaciones intersticiales*. En los cristales de estas aleaciones, los átomos del soluto se introducen entre los átomos del solvente desplazándolos un poco. En otras palabras, ocupan los lugares de la red que no estaban ocupados en el solvente puro. Es natural que estas soluciones sólidas pueden tener lugar cuando las dimensiones

de los átomos del soluto sean considerablemente menores que las del solvente.
Forman soluciones sólidas intersticiales, por ejemplo, el hidrógeno, el nitrógeno y el carbono con ciertos metales. Así, el carbono se puede disolver (a elevadas temperaturas) en el llamado hierro γ, modificación del hierro con estructura cúbica compacta. En esta solución, denominada austenita, los átomos del carbono se colocan en medio de las aristas de las mallas cúbicas, entre los átomos de hierro, que se hallan en los vértices y en los centros de las caras de estas mallas, y, en este caso, se puede llenar aproximadamente hasta el 10% de estos lugares.

§ 80. Presión osmótica

Si dos soluciones de diferente concentración se separan con una membrana porosa, tanto el solvente como el soluto pasarán a través de esta membrana hasta que ambos líquidos se mezclen por completo. No obstante hay membranas de poder selectivo o selectivamente permeables, es decir, que dejan pasar unas sustancias y no dejan pasar otras. Estas membranas se denominan *semipermeables*. Entre éstas están las distintas paredes de las células de procedencia animal o vegetal, las membranas o películas de colodión, los tabiques de arcilla o porcelana porosa de poros interceptados con membranas de ferrocianuro de cobre ($Cu_2Fe(CN)_6$), y otras. Todas dejan pasar el agua e impiden el paso de las sustancias disueltas en la misma. El paso del solvente a través de esta membrana se denomina *ósmosis*.

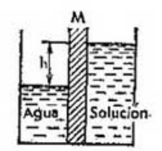


Fig. 4.

Si dos recipientes se separan mediante una membrana o tabique semipermeable (*M* en la fig. 4) y en uno de ellos hay una solución cualquiera, por ejemplo, una solución de azúcar disuelto en agua, y en el otro, agua pura, el agua empezará a pasar al recipiente con solución: como si la solución atrajera al solvente. Esto continuará hasta que no se establezca una diferencia determinada de niveles entre el agua y la solución.
Ahora, la presión de ambos recipientes no será la misma. En el recipiente con solución habrá un exceso de presión igual a la presión hidrostática de la columna de líquido de este recipiente de altura igual al desnivel. Este exceso de presión se denomina *presión osmótica* de la solución.

Es fácil comprender el origen de este fenómeno. Como a través de la membrana semipermeable solamente puede pasar agua, el equilibrio de los líquidos de ambos recipientes no exige igualdad de presiones totales a ambos lados de la membrana. El equilibrio se establece, hablando en términos generales, cuando la presión del recipiente con agua pura llega a ser igual a la parte de la presión de la solución producida por las moléculas de agua. En este caso, la presión total de la solución será superior a la del otro recipiente en una magnitud que se puede considerar como la presión de las moléculas de azúcar: ésta es la presión osmótica de la solución.

Si la solución es débil, las moléculas del soluto se hallarán, en general, alejadas entre sí y, por consiguiente, será débil la interacción entre las mismas (pero se sobreentiende que interaccionan con las moléculas del solvente). En este sentido se puede decir que las moléculas del soluto de una solución débil se comportan análogamente a las moléculas del gas perfecto. De esto, a su vez, surgen varias analogías entre las propiedades de las soluciones débiles y los gases perfectos.

Sabemos que la presión del gas perfecto viene determinada por la fórmula $p=NkT/V$. Resulta que la presión osmótica $p_{osm.}$ de una solución diluida se expresa mediante una fórmula análoga:

$$p_{osm.}=\frac{nkT}{V},$$

donde V es el volumen de la solución y n el número de moléculas del soluto de la misma (ley de Van't Hoff). Subrayemos que la presión osmótica de una solución diluida (a la temperatura y volumen dados) viene determinada solamente por el número de partículas disueltas y no depende en absoluto de su naturaleza (lo mismo que de la naturaleza del solvente), de manera análoga a la independencia del gas perfecto respecto de su naturaleza. Como ejemplo indiquemos que la presión osmótica de una solución de concentración 0,1 $\frac{\text{mol}}{l}$ es igual a 2,24 atm. La presión osmótica del agua del mar es de unas 2,7 atm.

Si tenemos una solución diluida de varios solutos en un mismo solvente, según lo dicho, la presión osmótica de esta solución vendrá determinada por el número total de todas las partículas disueltas. En otras palabras será igual a las presiones osmóticas

«parciales» de las sustancias disueltas (análogamente a la ley de Dalton para los gases). Esta circunstancia hay que tenerla en cuenta cuando la disolucion se efectúa con disociación de moléculas (en los §§ 89—90 se hablará de este fenómeno). La presión osmótica de esta clase de soluciones no sólo depende de la cantidad total de la sustancia disuelta, sino también del grado de disociación de las moléculas.

La analogía entre la solución diluida y el gas perfecto no sólo se limita a estos casos, sino que se extiende a otros más. Así, la distribución de las moléculas del soluto según la altura, en un campo de gravitación, viene determinada por una fórmula análoga a la barométrica (§ 54). Este fenómeno use puede observar de manera palpable, si en vez de una solución corriente se utiliza una emulsión de cualquier sustancia, es decir, pequeñas partículas en suspensión en un líquido. Como la masa de estas partículas es mucho mayor que la de las moléculas individuales, la variación de su concentración con la altura, como se desprende de la fórmula barométrica, será más brusca y, por consiguiente, es más fácil de observar directamente.

En este caso, naturalmente, en la fórmula barométrica hay que colocar la masa m de la partícula de la emulsión, disminuida en la masa m_0 del líquido desalojado por la partícula, según el principio de Arquímedes.

§ 81. Ley de Raoult

Se sabe que a una presión dada hay una temperatura determinada (temperatura de ebullición) a que el líquido se transforma en vapor. Supongamos que en el líquido se ha disuelto una sustancia cualquiera no volátil, es decir, una sustancia que no se transforma en vapor al evaporarse la solución (por ejemplo, la disolución del azúcar en agua). Resulta que el punto de ebullición de la solución se diferencia del punto de ebullición del solvente puro (a la misma presión). Basándonos en el principio de Le Chatelier-Braun es fácil deducir que el punto de ebullición de la solución se eleva. Veamos la solución de azúcar en agua cuando se halla en equilibrio con el vapor. Añadamos a la solución cierta cantidad de azúcar. La concentración de la solución aumenta y el sistema se desequilibra. En este caso deben surgir procesos que tiendan a debilitar la acción exterior, es decir, a disminuir la concentración; para ello, el punto de ebulli-

ción deberá elevarse de manera que parte del vapor se condense transformándose en agua.

En el diagrama p, T, la elevación del punto de ebullición de la solución se debe a que la curva de vaporización de la solución (curva *2* de la fig. 5) está un poco más a la derecha de la curva *1* del solvente puro. Pero en la figura se ve que la curva *2* está al mismo tiempo un poco más abajo que la *1*. Esto significa que la tensión del vapor saturado del solvente sobre la solución es inferior a la del vapor del solvente puro (a la misma temperatura). El decremento δp de la presión del vapor saturado y el incremento δT de la temperatura de ebullición, al formar una solución, se representa en el diagrama mediante los segmentos vertical y horizontal, respectivamente, entre las dos curvas.

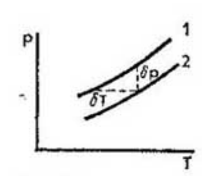


Fig. 5.

Estas variaciones se pueden calcular, si la solución es diluida cosa que consideraremos más abajo.

Volvamos a la representación, fig. 4, del equilibrio entre el agua pura y la solución separadas por una membrana semipermeable. Supongamos que toda la instalación se halla en un espacio cerrado lleno de vapor de agua saturado. Como la presión del gas en el campo de gravedad disminuye con la altura, la tensión del vapor sobre la solución será menor que sobre la superficie del agua pura en su recipiente, según lo dicho arriba. La diferencia de presiones δp será igual, naturalmente, al peso de la columna de vapor de altura h:

$$\delta p = \rho_v gh,$$

donde ρ_v es la densidad del vapor. Por otro lado, la altura h viene determinada por la presión osmótica $p_{osm.}$: precisamente el peso de la columna de líquido equilibra la presión $p_{osm.}$. Con la fórmula de la presión osmótica se obtiene la relación:

$$\rho_l\, gh = p_{osm.} = \frac{nkT}{V_l}\ .$$

En este caso consideraremos que n es el número de moléculas de la sustancia disuelta en 1 g de líquido; de donde V_l será el volumen específico del líquido, es decir, $V_l = 1/\rho_l$. Hallando de esta fórmula que $gh = nkT$ y colocando este valor en la expresión de δp, se obtiene que

$$\delta p = \rho_v nkT = \frac{nkT}{V_v}\ .$$

Por último, considerando que el vapor es un gas perfecto, se tiene que su volumen específico es $V_v = NkT/p$, donde N es el número de moléculas en 1 g de vapor o, lo que es lo mismo, en 1 g de agua. Como resultado se obtiene que

$$\frac{\delta p}{p} = \frac{n}{N}.$$

Esta es la fórmula buscada: la disminución relativa de la tensión del vapor es igual a la concentración molar (molaridad) de la solución, que es la relación entre el número de moléculas de la sustancia disuelta y el número de moléculas del solvente (o, lo que es lo mismo, la relación del número de moléculas — gramo de uno y otro). Este postulado se denomina *ley de Raoult*. Se ve que la variación de la tensión del vapor sobre la solución no depende de ninguna condición específica del solvente ni del soluto, sino que solamente se considera el número de sus moléculas.

Esta última propiedad no se toma en consideración al determinar la otra magnitud que nos interesa, el incremento de la temperatura del punto de ebullición δT. Este incremento se puede hallar fácilmente observando que las pequeñas magnitudes δp y δT se relacionan mediante la igualdad

$$\delta p = \frac{dp}{dT}\,\delta T.$$

Utilizando la ecuación de Clapeyron Clausius:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{qp}{RT^2}$$

(siendo q el calor de vaporización molecular; V. el § 68), se obtiene

$$\delta T = \frac{RT^2}{qp}\,\delta p.$$

Por último, colocando aquí los valores $\delta p/p = n/N$, hallamos definitivamente que

$$\delta T = \frac{RT^2 n}{qN}.$$

La disolución también influye en el punto de congelación del líquido. En la inmensa mayoría de los casos, la sustancia disuelta no pasa a la fase sólida, es decir, se congela solamente el solvente de la solución. De manera completamente análoga a como se

ha hecho con la ebullición, basándonos en el principio de Le Chatelier — Braun, es fácil convencerse de que la disolución hace descender el punto de congelación. También resulta que la fórmula cuantitativa para la magnitud δT de este decremento coincide con la fórmula arriba obtenida para la variación del punto de ebullición, teniendo en cuenta que en esta fórmula q será, en el caso considerado, el calor molecular de fusión del solvente.

Frecuentemente se utiliza el descenso del punto de congelación para determinar el peso molecular (*método crioscópico*). Disolviendo determinada cantidad, en peso, de la sustancia a estudiar, se determina el δT, después mediante la fórmula indicada se puede calcular el número de moléculas disueltas y, a continuación, el peso molecular. De manera análoga se puede determinar el peso molecular en función de la elevación de la temperatura de ebullición.

§ 82. Ebullición de una mezcla de líquidos

Al hervir la mezcla de dos líquidos, se transforman en vapor, hablando en términos generales, los dos componentes de la mezcla; por consiguiente tenemos en equilibrio las fases líquida y gaseosa y cada una de ellas es una mezcla. Los fenómenos que se originan en este caso se representan de la manera más asequible en los diagramas de estado.

Uno de los ejes de coordenadas de estos diagramas representa los valores de la concentración c de la mezcla, y el otro, la temperatura T o la presión p. Para ser más concretos, hablaremos de diagramas de coordenadas c, T referidos a determinado valor de la presión.

Hay diferentes tipos de diagramas de fases. Aquí se estudiarán solamente los que se refieren a las sustancias que se mezclan en cualesquiera proporciones en estado líquido.

Como ejemplo del primer tipo veamos la mezcla del oxígeno y nitrógeno líquidos (fig. 6). Una de las rectas verticales (ejes) del diagrama corresponde al oxígeno puro, y la otra, al nitrógeno puro; entre ellas se hallan todas las concentraciones intermedias. La región por encima de la curva superior corresponde a los estados de fase de elevadas temperaturas, es decir, a la mezcla gaseosa, y la región por debajo de la curva inferior, a los estados de la mezcla líquida. La región rayada entre ambas curvas corresponde al

equilibrio del líquido con el vapor, determinándose el estado del líquido y del vapor en equilibrio por los puntos de intersección de la horizontal trazada por el punto considerado con las curvas del diagrama. Por ejemplo, en el punto *a* se hallan en equilibrio el gas y el líquido; la composición del primero la determina la abscisa del punto *b*, y la del

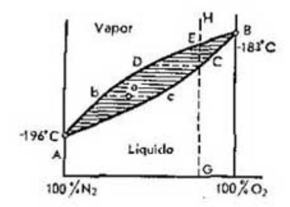


Fig. 6.

segundo, la del punto *c*, siendo las cantidades relativas del gas y del líquido inversamente proporcionales a los segmentos *ab* y *ac*. La curva superior (*ADB*) del diagrama se denomina *curva o línea de vapor*, y la inferior (*ACB*), *curva o línea de líquido*. En ruso el diagrama de fases de este tipo frecuentemente se denomina «cigarro puro».

Los puntos *A* y *B* representan los puntos de ebullición del nitrógeno y oxígeno puros. Sea una mezcla líquida de composición correspondiente a la vertical *GH* de la fig. 6. Al calentar la mezcla, el estado de la misma variará siguiendo la recta *GCEH*. Al alcanzar la temperatura correspondiente al punto *C* empezará la ebullición del líquido. No obstante, la composición del vapor desprendido será diferente de la del líquido: se desprenderá precisamente el vapor que a esta temperatura pueda hallarse en equilibrio con el líquido, es decir, el vapor de concentración determinada por el punto *D*. De esta manera tenemos que del líquido se desprende vapor con mayor contenido de nitrógeno. En correspondencia con ello, la composición del líquido se desplazará hacia donde aumente el contenido de oxígeno. Por consiguiente, con el calentamiento ulterior, el punto que representa la fase líquida se desplazará hacia arriba siguiendo la curva *CB*, mientras que el vapor que se desprende se representará por el punto que se desplaza hacia arriba siguiendo la curva *DB*.

Se ve que la ebullición de la mezcla se efectúa a temperatura variable, a diferencia de la ebullición del líquido puro. El momento en que termina la ebulli-

ción depende de las condiciones en que tiene lugar la misma. Si el vapor desprendido permanece en contacto con el líquido, la composición global del líquido con el vapor permanece siempre la misma. En otras palabras, el estado del sistema líquido + vapor vendrá representado en todo momento por los puntos de la recta GH. Del diagrama se deduce que la ebullición empezada en el punto C termina a la temperatura del punto E de intersección de la vertical GH con la curva superior.

Si la ebullición tiene lugar en un recipiente abierto y el vapor desprendido se barre continuamente, en equilibrio constante con el líquido se hallará solamente el vapor que acaba de desprenderse. La última porción de líquido que se evapora se transformará pór completo en vapor, es decir, la última porcion de vapor tendrá la misma composición que el líquido en

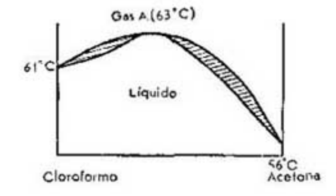


Fig. 7.

ebullición. Esto significa que la ebullición terminará en el punto en que la composición del líquido y del vapor sea la misma, es decir, en el punto B de ebullición del oxígeno puro.

Fenómenos completamente análogos tienen lugar al condensarse el vapor.

Otro tipo de diagrama de fases tiene, por ejemplo, la mezcla de cloroformo y acetona (fig. 7). Este se diferencia del anterior en que ambas curvas poseen un punto máximo A en el cual son tangentes entre sí. En este caso, la región entre las curvas también corresponde al equilibrio del líquido y del vapor, y las regiones de debajo y de encima de las curvas, a las fases líquida y gaseosa respectivamente.

La ebullición y la condensación transcurren análogamente al caso anterior. Así, por ejemplo, al hervir el líquido en un recipiente abierto, los puntos que representan el estado del líquido y del vapor se desplazarán hacia arriba siguiendo las dos curvas; pero el proceso no terminará, en este caso, en el punto de ebu-

llición de uno de los componentes puros, sino en el punto A, en que las curvas están en contacto. En este punto las composiciones del líquido y de su vapor son las mismas; por eso, la mezcla de composición correspondiente al punto A (denominada *mezcla azeotrópica*) hierve por completo a temperatura constante, como si fuese una sustancia pura. Por último, hay mezclas (por ejemplo, la de la acetona con el bisulfuro de carbono), cuyos diagramas de fases se diferencian del anterior en que las curvas no tienen un máximo, sino un mínimo (fig. 8).

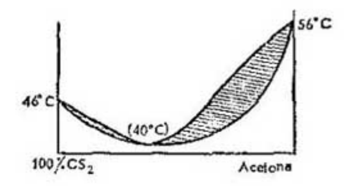


Fig. 8.

Los fenómenos descritos se utilizan ampliamente en la práctica para separar los componentes de distintas mezclas. En el tipo más simple, la idea del proceso denominado *destilación fraccionada* consiste en recoger y condensar las primeras porciones (fracciones) del vapor desprendido de la mezcla líquida destilando después otra vez la sustancia obtenida. Así, en la ebullición de la mezcla de alcohol y agua se forma vapor de mayor contenido de alcohol, que es muy volátil, que el contenido en el líquido. Condensando las primeras porciones de este vapor y sometiendo de nuevo a ebullición el líquido obtenido, se puede separar, cada vez con mayor grado de pureza, el alcohol del agua. En el caso del diagrama de fases del tipo representado en la fig. 6, repitiendo varias veces el proceso, en principio, se pueden separar por completo los componentes de la mezcla, mientras que en los casos de los diagramas tipo de las figs. 7 u 8 es imposible la separación completa. Se pueden separar solamente la mezcla azeotrópica y una u otra sustancia pura, según la composición de la mezcla primitiva. A este último caso pertenece la citada mezcla de agua y alcohol, la cual posee una mínima temperatura de ebullición cuando en la composición entre el 95,6% en peso de alcohol; siendo imposible la purificación ulterior del alcohol mediante la destilación fraccionada.

§ 83. Condensación inversa

La presencia de puntos críticos de las sustancias puras en la transición líquido — gas, acarrea que en las mezclas se produzcan también fenómenos críticos. Veamos solamente algunas peculiaridades de estos fenómenos, sin necesidad de estudiar todas las variantes posibles.

El diagrama de fases de la mezcla de oxígeno y nitrógeno representado en la fig. 6 corresponde a la presión de 1 atm. A mayores presiones, el diagrama conserva el mismo carácter sólo mientras no se alcance la presión crítica de uno de los componentes puros (en nuestro caso, la del nitrógeno, que es igual a 33,5 atm, ya que la del oxígeno es igual a 49,7 atm). Como

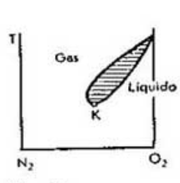


Fig. 9.

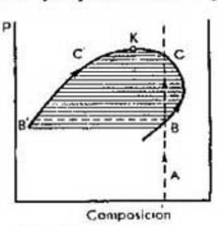


Fig. 10

en el nitrógeno puro, después de esto, es imposible la división en fases, estará claro que el «cigarro puro» del diagrama de fases de la mezcla deberá «separarse» del eje vertical adquiriendo el aspecto representado en la fig. 9. En este caso se ve que en el diagrama aparece un punto (K), en el cual las dos fases existentes son idénticas: este punto se denomina punto crítico. En este punto, lo mismo que en las sustancias puras, se puede efectuar una transición continua entre el líquido y el gas, así que la diferencia entre estas fases es convencional.

La condensación de la mezcla gaseosa, habiendo en el diagrama un punto crítico, puede ir acompañada de fenómenos específicos. Ilustremos estos fenómenos en un diagrama de coordenadas p, c (referido a una temperatura dada), que corresponde en mayor grado a las condiciones reales, habituales, en que se observan.

En la fig. 10 se representa el sector de un diagrama de éstos cerca del punto crítico K. En este diagrama, a diferencia de los diagramas representados antes en

coordenadas c, T, la fase gaseosa corresponde a la región de debajo de la zona rayada, región de bajas presiones, y no a la de arriba.

Examinemos la mezcla de composición correspondiente a la vertical AC. En la compresión isotérmica de la mezcla, en el momento en que se alcance el punto B, empezará la condensación formándose la fase líquida B'. Con el aumento de la presión , la cantidad de líquido al principio aumentará; pero después disminuirá y desaparecerá en absoluto al alcanzar el punto C (en este momento el líquido se representará por el punto C'). Este fenómeno se denomina *condensación inversa.*

§ 84. Solidificación de la mezcla de líquidos

Las fases sólido — líquido se pueden representar en diagramas de la misma manera que las fases líquido — gas. El eje de las abscisas representará de nuevo en tanto por ciento atómico los valores de la concentración de la mezcla, y el de ordenadas, la temperatura. Como antes, el diagrama se construirá para una presión determinada.

Si ambas sustancias se mezclan en proporciones cualesquiera, tanto en el estado líquido, como en el sólido, los diagramas tendrán un aspecto completamente análogo a los diagramas de fases líquido — gas

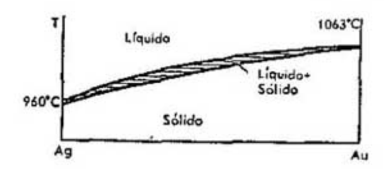


Fig. 11.

estudiados en el § 82. Así, el diagrama de fases de la aleación de plata y oro se representa en la fig. 11. La región de encima de las curvas corresponde a la mezcla líquida de ambos metales, y la de debajo de las curvas, a las aleaciones sólidas. El proceso de fusión de la aleación se produce de manera análoga al de ebullición de la mezcla líquida arriba descrito (V. el diagrama de la fig. 6).

A un tipo completamente distinto corresponde el diagrama de fases del sistema bismuto — cadmio representado en la fig. 12. Este sistema se caracteriza

en que los componentes no forman en absoluto cristales mixtos.

La región no rayada corresponde a las mezclas líquidas. Las demás regiones son de distintas fases. En la región *I*, las dos fases son los cristales de cadmio puro (representadas por el eje vertical de la izquierda) y la fase líquida (representada por la curva *AO*). Así, en un punto cualquiera *d* de esta región se hallan en equilibrio las fases representadas por los

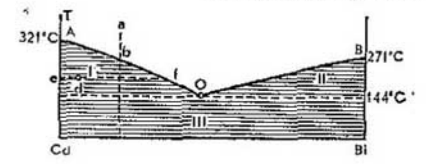


Fig. 12.

puntos de intersección de la recta horizontal *ef* con el eje de ordenadas (cadmio puro) y con la curva *AO* (mezcla líquida); las cantidades de estas fases serán inversamente proporcionales a las longitudes de los segmentos *de* y *df*. De manera análoga, en la región *II*, la fase sólida es el bismuto que se halla en equilibrio con la mezcla líquida , cuya composición viene determinada por la curva *OB*. Por último, en la region *III* hay una mezcla de cristales de cadmio y bismuto.

Los puntos *A* y *B* representan los puntos de fusión del cadmio y del bismuto puros, mientras que la curva *AOB* determina las temperaturas a que empieza la solidificación de las mezclas líquidas de ambos componentes.

Veamos, por ejemplo, el proceso de solidificación de una mezcla líquida de composición determinada por la vertical *ab*. La solidificación empezará a la temperatura del punto *b*, punto de intersección de esta vertical con la curva *AO*. En este caso, del líquido se desprenderán cristales de cadmio. Con el enfriamiento ulterior, la mezcla líquida se enriquecerá de bismuto y el punto que la representa se desplazará hacia abajo siguiendo la curva *bO* hasta llegar al punto *O*. Despues, la temperatura permanecerá invariable hasta la completa solidificación del líquido. A la temperatura correspondiente al punto O, se desprenderán los cristales de cadmio que queda y de todo el bismuto que contiene.

El punto O se denomina *punto eutéctico*. Es el punto de equilibrio de tres fases: sólida de cadmio, sólida

de bismuto y líquida de la mezcla. La mezcla cristalina que se congela en el punto eutéctico, consta de cristales pequeñísimos de ambos componentes (la denominada mezcla eutéctica). A la derecha del punto O, en la región *III*, en la mezcla eutéctica se encuentran diseminados los cristales de bismuto, que son de mayor tamaño, antes desprendidos, y a la izquierda, los de cadmio.

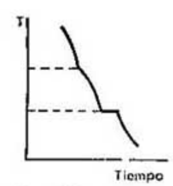


Fig. 13.

En la fig. 13, junto a la fig. 12, se representa el aspecto característico de una «curva de congelación», que representa la temperatura del sistema en función del tiempo al enfriar lentamente una mezcla líquida de determinada composición (en este caso, la correspondiente a la vertical *ab*). En el momento de alcanzar el punto *b*, en la curva de congelación hay un cambio de pendiente, ya que al comenzar la solidificación se desprende calor y la congelación se refrena algo. A la temperatura del punto eutéctico se produce una «parada térmica», segmento horizontal de la curva, en que la temperatura permanece invariable hasta

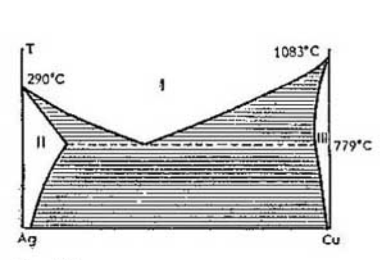


Fig. 14.

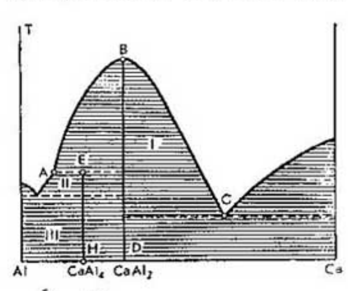


Fig. 15.

la completa solidificación de la aleación. En el análisis térmico, la información de estas curvas de enfriamiento son la base para construir los diagramas de fases.

El diagrama de fases del sistema plata — cobre representado en la fig. 14 se diferencia del anterior en que, en cada uno de los componentes sólidos, se puede disolver cierta cantidad del otro componente. En correspondencia con ello, en el diagrama hay tres regiones monofásicas: además de la región *I* de las mezclas líquidas, están las regiones *II* de las soluciones sólidas de Cu en Ag y *III* de las soluciones de Ag en Cu.

Por último, veamos el diagrama de fases del sistema aluminio-calcio (fig. 15). En este caso, aunque los dos componentes no forman soluciones sólidas, hay determinados compuestos químicos que los contienen. En otras palabras, hay cristales mixtos de determinadas composiciones de estos elementos. La vertical *BD* corresponde al compuesto $CaAl_2$. El punto *B* es el punto de fusión de este compuesto: en este punto, la curva *ABC* tiene el máximo. Otro compuesto, el $CaAl_4$, se descompone antes de empezar a fundirse. Por eso, la vertical *EF* correspondiente a este compuesto, no llega a la curva *AB* del líquido. Todas las regiones rayadas son bifásicas, en las cuales los puntos de intersección de la horizontal con las dos líneas más próximas del diagrama, determinan las fases en equilibrio. Así, en la región *I* se hallan en equilibrio el líquido y los cristales del compuesto $CaAl_2$; en la *II*, el líquido y los cristales del $CaAl_4$; en la *III*, los cristales Al y los cristales del $CaAl_4$, etc. Obsérvese que, en el análisis térmico, el estudio de los diagramas de fases ya es una fuente de información de los compuestos químicos sólidos formados por unas u otras sustancias. La existencia de un compuesto químico se revela en que en la curva de fusión aparace un máximo, como el punto *B* de la fig. 15, o una flexión, como en el punto *A*.

Los diagramas de fases de las distintas mezclas son muy variados. Los diagramas descritos aquí son de los más simples. No obstante, en estos ejemplos se ven los tipos y las propiedades características que se pueden averiguar en los diagramas más complejos.

§ 85. Regla de las fases

Para generalizar recordemos algunas de las propiedades del equilibrio de fases descritas en los dos últimos capítulos.

El estado térmico de un cuerpo homogéneo que conste de una sustancia, lo determinan dos magnitudes independientes: la temperatura T y la presión p. Si a este cuerpo le añadimos otra fase de la misma sustancia (sea, por ejemplo, hielo al agua), resulta que su coexistencia ya no es posible, a cualesquiera valores de p y T, sino solamente a una relación determinada entre estas magnitudes (representada por una curva en el diagrama p, T). Se puede decir que en el equilibrio del agua con el hielo se impone cierta condición complementaria, con lo cual el número de

magnitudes independientes (variables), de dos (p y T) se reduce a una (p o T).

Tres fases de una misma sustancia, agua, hielo y vapor, pueden coexistir solamente a valores completamente determinados de p y T, en el punto de intersección de las curvas de equilibrio del agua con el hielo y del agua con el vapor. Se puede decir que, al añadir al agua una fase más, se le impone una condición complementaria, con lo cual el número de variables se reduce a cero.

De esto se deduce evidentemente que cuatro fases de una misma sustancia (digamos: agua, vapor y dos modificaciones alotrópicas de hielo) no pueden existir en equilibrio entre sí. Este equilibrio exigiría que se cumpliesen tres condiciones complementarias, lo cual no se puede conseguir con las dos variables p y T de que se dispone.

Veamos ahora un cuerpo compuesto de dos sustancias, por ejemplo, una solución líquida. Su estado lo determinarán tres variables independientes: la temperatura, T, la presión, p, y la concentración, c. Supongamos que esta solución se halla en equilibrio con el propio vapor, que consta de las dos mismas sustancias. Con ello se impone cierta condición complementaria y de las tres magnitudes que caracterizan el estado de la solución, solamente dos permanecen variables. Por eso, el equilibrio de la solución líquida y el vapor puede tener lugar, por ejemplo, a valores arbitrarios de la presión y de la temperatura; pero la concentración de la solución, y con ella la del vapor, debe tener un valor completamente determinado. Esto se ha visto en los diagramas de fases estudiados en este capítulo.

Si se le añade otra fase compuesta de las mismas sustancias, se le impondrá otra condición complementaria y quedará solamente una variable independiente. Así, por ejemplo, a la presión dada, las tres fases pueden coexistir solamente en un punto, es decir, a una temperatura y concentración determinadas. Este punto es el eutéctico de los diagramas de fases del § 84.

Por último, cuatro fases de dos componentes se pueden hallar en equilibrio solamente a determinados valores de todas las magnitudes: presión, temperatura y concentración; mientras que el equilibrio de cinco o más fases es absolutamente imposible.

Estas aseveraciones se generalizan fácilmente para el equilibrio de fases de un número cualquiera de componentes.

Sea n el número de componentes y r, el de fases coexistentes. Examinemos una de estas fases. La composición la expresarán los valores $n-1$ de la concentración, por ejemplo, las relaciones entre las cantidades de cada componente $n-1$ y de la componente n. Por eso el estado de la fase lo determinan solamente $n+1$ magnitudes: p, T y $n-1$ concentraciones. Por otro lado, esta fase se halla en equilibrio con otras $r-1$ fases, lo cual impone $r-1$ condiciones complementarias a la ecuación de estado. El número de estas condiciones no debe ser superior al de variables, es decir, $n+1$ debe ser mayor o igual a $r-1$, o sea, $n+1 \geqslant r-1$. De donde

$$r \leqslant n+2.$$

De esta manera tenemos que en equilibrio mutuo no pueden existir más de $n+2$ fases de n componentes. Esto es la llamada *regla* o *ley de las fases* (de Gibbs). En la coexistencia del máximo número posible de fases $(n+2)$, todas las magnitudes que caracterizan los estados de las mismas (p, T y las concentraciones de todas las fases) deben tener valores completamente determinados. En el equilibrio de r fases se pueden tomar arbitrariamente los valores de $(n+1)-(r-1)=n+2-r$ magnitudes.

Capítulo XI

REACCIONES QUÍMICAS

§ 86. Calor de reacción

Este capítulo está dedicado al estudio de las reacciones químicas desde el punto de vista de la Física. Se tienen en cuenta las propiedades inherentes a todas las reacciones, independientemente de la específica química de las sustancias en reacción.

Toda reacción química va acompañada de absorción o desprendimiento de calor. En el primer caso la reacción se denomina *endotérmica*, y en el segundo, *exotérmica*. Está claro que si una reacción es exotérmica, la inversa será endotérmica, y viceversa.

El efecto térmico de la reacción, depende, generalmente, de las condiciones en que transcurre la reacción. Por eso, estrictamente hablando, habría que distinguir el efecto térmico de la reacción según transcurra a presión constante o a volumen constante. En realidad, esta diferencia es muy pequeña.

En la ecuación de reacción, el calor de la misma se escribe con signo positivo cuando se desprende calor, y con negativo, cuando se absorbe calor. Así, la ecuación

$$C + O_2 = CO_2 + 400 \text{ KJ}$$

indica que en la combustión de un átomo-gramo de carbono (grafito) se desprenden 400 kilojulios. Dos ejemplos más:

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 = HCl + 92,$$

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 = NH_3 + 46$$

(aquí, como en todos los siguientes ejemplos, el calor viene expresado también en kilojulios por los moles que figuran en la reacción de las sustancias). En los ejemplos aducidos se ha supuesto que todas las sustancias, excepto el grafito, se hallan en estado gaseoso a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica. Se debe indicar el estado de agregación de las sustancias en reacción, ya que el calor de reacción depende de este estado, pudiendo ser bastante considerable esta dependencia. Como ejemplo hallemos la

diferencia entre el calor de formación del agua líquida y del vapor a partir del oxígeno y del hidrógeno gaseosos. El calor de vaporización de una molécula-gramo de agua a 20° C es de 44 KJ es decir,

$$H_2O^{(v)} = H_2O^{(l)} + 44.$$

Colocando este valor en la ecuación de formación del vapor de agua

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O^{(v)} + 240,$$

obtenemos la ecuación de formación del agua líquida

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O^{(l)} + 284.$$

El calor de reacción, claro está, depende también de la temperatura a que transcurre la reacción. El cálculo de este calor correspondiente a una temperatura partiendo del correspondiente a otra temperatura es fácil de realizar, si se conocen las capacidades caloríficas de todas las sustancias que reaccionan, de manera parecida al cálculo que se ha hecho al pasar de un estado de agregación a otro. Para ello hay que calcular el calor necesario para elevar de una temperatura a otra todas las sustancias que participan en la reacción.

Si se producen varias reacciones consecutivas, del principio de conservación de la energía se deduce que el efecto calorífico (térmico) total de todas las reacciones será igual a la suma de los efectos caloríficos de cada una de las reacciones sucesivas. Es más, se puede afirmar que si se parte de determinadas sustancias y, a consecuencia de una serie de reacciones intermedias, se obtienen otras sustancias, el efecto calorífico neto o total no depende de las etapas intermediarias de la reacción.

Mediante este principio o ley[1], en particular, se puede calcular el calor de las reacciones que en realidad podrían no producirse en general. Hallemos, por ejemplo, el calor de formación del gas acetileno directamente de los elementos carbono (grafito) e hidrógeno: $2C + H_2 = C_2H_2$. Esta reacción no puede efectuarse de esta manera directa, sino que se realiza por otros caminos; por lo tanto no se puede medir directamente su efecto calorífico. No obstante se puede cal-

[1] En español se conoce por «Principio de los estados inicial y final (de Hess)» o «Ley de Hess» (N. del T.).

cular este calor partiendo de los calores de combustión del carbono, del oxígeno y del propio acetileno conocidos (medidos directamente):

$$2C + 2O_2 = 2CO_2 + 800,$$
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + 240,$$
$$C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 = 2CO_2 + H_2O + 1300.$$

Sumando las dos primeras ecuaciones y restando de esta suma la tercera, se obtiene

$$2C + H_2 = C_2H_2 - 260.$$

El calor de formación de un compuesto químico a partir de sus elementos depende también del estado en que se hallan. Para los físicos es de gran interés el calor de formación partiendo directamente de los átomos, y no de los elementos en su estado natural. Este calor determina la energía interna del compuesto como tal y no depende del estado de las sustancias iniciales. Veamos unos cuantos ejemplos:

$$2H = H_2 + 435,$$
$$2O = O_2 + 500,$$
$$C_{(atómico)} = C_{(grafito)} + 720,$$
$$2C_{(atómico)} + 2H = C_2H_2 + 1600.$$

El calor de formación de un compuesto, partiendo de los elementos, puede ser positivo o negativo. El calor de formación, a partir de los átomos, siempre es positivo, de lo contrario el compuesto químico sería inestable y no podría existir.

§ 87. Equilibrio químico

A medida que transcurre la reacción química, la cantidad de sustancias iniciales disminuye y se acumulan los productos de la reacción. Por fin, la reacción alcanza tal estado en que la cantidad de todas las sustancias no varía más. Este estado se denomina *equilibrio químico* y es uno de los casos del equilibrio térmico.

En el equilibrio químico, además de los productos formados a consecuencia de la reacción, aún queda cierta cantidad de sustancias primitivas. Es verdad que en muchos casos, esta cantidad resulta insignificante; pero ello, evidentemente, no descarta la cuestión en principio.

El establecimiento del equilibrio químico en el cual haya sustancias iniciales y finales, se debe a la siguiente causa. Sea, por ejemplo, la reacción entre el hidrógeno gaseoso y el yodo gaseoso formando yoduro de hidrógeno:

$H_2 + I_2 = 2HI.$

Además de la formación del HI del H_2 y del I_2, en la mezcla de estas tres sustancias se produce inevitablemente el proceso inverso de descomposición del HI en hidrógeno y yodo: al mismo tiempo que se produce la reacción directa se produce la inversa. A medida que aumenta la cantidad de HI y disminuyen las cantidades de H_2 e I_2, la reacción directa, evidentemente, disminuirá de velocidad, y la inversa, se acelerará. Por último llegará el momento en que las velocidades de las dos reacciones se igualen: se formarán tantas moléculas nuevas de HI, como se descompondrán durante el mismo tiempo: en adelante ya no variará la cantidad de las sustancias. De esta manera, y desde el punto de vista molecular, el equilibrio químico (lo mismo que, a propósito sea dicho, otras clases de equilibrios térmicos) es de carácter móvil: en realidad, la reacción no cesa, pero las reacciones directa e inversa transcurren a velocidades que se compensan entre sí.

Está claro que, si en el ejemplo aducido, la reacción hubiese empezado con la mezcla de hidrógeno y yodo, las cantidades de las tres sustancias en estado de equilibrio serían las mismas que si la reacción hubiera empezado con la descomposición del HI puro. El estado de equilibrio químico no depende de la dirección de la reacción con que se haya conseguido. Es más, el equilibrio químico tampoco depende ni de las condiciones en que transcurre la reacción, ni de las etapas intermedias por las que transcurre. La posición de equilibrio depende solamente del estado en que se halla la sustancia en el mismo equilibrio, es decir, de la temperatura y de la presión de la mezcla en equilibrio.

Con la variación de la temperatura, la posición del equilibrio químico se desplaza. La dirección de este desplazamiento está estrechamente relacionada con el efecto calorífico de la reacción, cosa fácil de comprobar mediante el principio de Le Chatelier-Braun. Sea una reacción exotérmica cualquiera, por ejemplo, la formación de amoníaco partiendo del nitrógeno y del hidrógeno ($N_2 + 3H_2 = 2NH_3$). Su-

pongamos que la reacción ha alcanzado ya el estado de equilibrio y que se caliente la mezcla en equilibrio. En este caso, en la mezcla deberán empezar ciertos procesos que conduzcan a su enfriamiento, es decir, cierta cantidad de amoníaco deberá descomponerse y, como consecuencia de ello, habrá absorción de calor. Esto significa que el equilibrio químico se desplaza hacia donde disminuya la cantidad de amoníaco. De esta manera, el efecto calorífico de las reacciones exotérmicas disminuye al elevar la temperatura, mientras que en las reacciones endotérmicas, al elevar la temperatura aumenta el efecto calorífico.

De manera análoga, la dependencia de la posición de equilibrio respecto de la presión está relacionada con la variación del volumen que acompaña a la reacción (que transcurre a presión constante). El aumento de la presión acarrea una disminución del efecto calorífico de las reacciones relacionadas con el aumento de volumen de la mezcla que reacciona, y eleva el efecto calorífico de las reacciones relacionadas con la disminución del volumen. Este último caso tiene lugar, por ejemplo, en la reacción en que se forma amoníaco gaseoso: ya que el número de moléculas NH_3 que se forman es menor que el de moléculas N_2 y H_2 que intervienen en la reacción, el volumen de la mezcla gaseosa de la reacción disminuye.

§ 88. Ley de acción de masas

Pasemos ahora a expresar cuantitativamente el concepto de equilibrio químico. Veamos primeramente la reacción química en una mezcla gaseosa donde todas las sustancias que intervienen en la reacción se hallan en estado gaseoso.

Como ejemplo recurramos de nuevo a la reacción de formación del HI. La reacción entre el hidrógeno y el yodo puede producirse al chocar entre sí las moléculas de H_2 y de I_2. Por consiguiente, la velocidad de la reacción de formación del HI (es decir, la cantidad de moléculas HI que se forman por segundo) será proporcional al número de colisiones. A su vez, este número será proporcional a las densidades del hidrógeno y del yodo de la mezcla, es decir, a las cantidades de las moléculas por cm³. Mientras que la densidad del gas será proporcional a la presión del mismo. Por eso, la velocidad de la reacción de formación del HI será proporcional a la presión parcial

de estos gases en la mezcla, es decir, será igual a

$$k_1 p_{H_2} p_{I_2}$$

donde el coeficiente k_1 ya sólo depende de la temperatura. De manera análoga, la velocidad de reacción de descomposición del HI es proporcional al número de colisiones de las moléculas de HI entre sí y, por consiguiente, proporcional al cuadrado de la presión parcial del HI de la mezcla:

$$k_2 p_{HI}^2.$$

En equilibrio, las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales:

$$k_1 p_{H_2} p_{I_2} = k_2 p_{HI}^2.$$

Designando k_2/k_1 por $k(T)$, es decir, $k_2/k_1 = K(T)$, se obtiene:

$$\frac{p_{H_2} p_{I_2}}{p_{HI}^2} = K(T).$$

Esta ecuación relaciona entre sí las presiones parciales de los tres gases en equilibrio. La magnitud $K(T)$ se denomina *constante de equilibrio* de la reacción considerada. Esta constante no depende de la cantidad de sustancias que reaccionan. La relación expresada por esta fórmula se denomina *ley de acción de (las) masas* o simplemente *ley de masas*.

De manera completamente análoga se puede escribir esta ley para otra reacción cualquiera entre gases. En la forma general puede escribirse de la siguiente manera: en la ecuación química de la reacción, convencionalmente, se pueden trasladar todos los términos a un lado, por ejemplo,

$$H_2 + I_2 - 2HI = 0.$$

En el caso general, cualquier reacción puede escribirse así:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = 0,$$

donde A_1, A_2, ... son los símbolos químicos de las sustancias que reaccionan, y ν_1, ν_2, ..., números enteros positivos o negativos (así, en el ejemplo considerado $\nu_{H_2} = \nu_{I_2} = 1, \nu_{HI} = -2$). En este caso, la ley de acción de masas se escribirá así:

$$p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \ldots = K(T),$$

donde $p_1, p_2, \ldots$ son las presiones parciales de los distintos gases.

Frecuentemente es más cómodo utilizar las concentraciones de las sustancias de la mezcla, que las presiones parciales. Definamos la concentración de la sustancia i como la relación $c_i = N_i/N$ del número de sus moléculas, N_i, con respecto al número total de moléculas de la mezcla, N, o, lo que es lo mismo, la relación entre el número de sus moles y el número total de moles. Como la presión total de una mezcla gaseosa es $p = NkT/V$ (donde V es el volumen de la mezcla), y la presión parcial es $p_i = N_i kT/V$, tendremos que

$$p_i = c_i p.$$

Colocando estos valores en la ecuación que expresa la ley de acción de masas, la representaremos de la siguiente manera:

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots = K(T)\ p^{-(\nu_1+\nu_2+\ldots)},$$

en la cual se expresa la relación entre sí de las concentraciones de todas las sustancias en equilibrio. En esta ecuación, la magnitud de la derecha también se denomina constante de equilibrio; pero en este caso, no sólo puede depender de la temperatura, sino también de la presión. Esta dependencia respecto de la presión dejará de existir solamente si la suma $\nu_1 + \nu_2 + \ldots = 0$, es decir, si la reacción no varía el número de moléculas (como, por ejemplo, en la reacción $H_2 + I_2 = 2HI$).

Sin embargo, para la reacción, por ejemplo, de formación del amoníaco,

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3,$$

tenemos que

$$\frac{c_{N_2} c_{H_2}^3}{c_{NH_3}^2} = \frac{K(T)}{p^2}.$$

Al aumentar la presión, disminuye la parte de la derecha de esta igualdad y, por consiguiente, deberá disminuir también la parte de la izquierda. En otras palabras, disminuyen las concentraciones de equilibrio de las sustancias iniciales y aumenta la concentración del amoníaco, en correspondencia con lo arriba hallado basándonos en el principio de Le Chatelier-Braun. Vemos también que el efecto calorífico de esta reacción debe disminuir con el aumento de la tempe-

ratura. Ahora podemos decir que, en este caso, con el aumento de la temperatura aumenta la constante de equilibrio $K(T)$.

Con respecto a la deducción arriba expuesta de la ley de acción de masas, hay que hacer la siguiente observación. En los razonamientos se ha supuesto que las reacciones han transcurrido como indican las ecuaciones químicas. En el caso de la reacción de formación del HI, realmente ha sido así, pero en la mayoría de los casos la reacción no transcurre como sería de esperar según la ecuación correspondiente (la formación de las moléculas del amoníaco, por ejemplo, no se produce mediante el choque de la molécula del N_2 con tres moléculas del H_2). Representando la reacción mediante una ecuación, generalmente se expresa un resumen total de una serie de etapas intermedias, en cuyo resumen se tienen en cuenta solamente las sustancias iniciales y finales (de ello se hablará más abajo en este mismo capítulo). Las propiedades del equilibrio químico y la ley de acción de masas, no obstante, no dependen del verdadero mecanismo de la reacción.

Como ilustración de la aplicación de la ley de acción de masas analicemos hasta el fin el simple ejemplo de la reacción de disociación del hidrógeno:

$$H_2 = 2H,$$

y determinemos el grado de disociación alcanzado en equilibrio. Sea A el número total de átomos de hidrógeno (tanto en forma de H como en forma de H_2). El grado de disociación x se puede definir como la relación entre el número de partículas de hidrógeno atómico N_H y el total de átomos A. Entonces,

$$N_H = Ax, \quad N_{H_2} = \frac{A(1-x)}{2}, \quad N = N_H + N_{H_2} = \frac{A(1+x)}{2}.$$

Expresando las concentraciones c_H y c_{H_2} mediante estas magnitudes y colocando los valores encontrados en la ecuación de la ley de acción de masas, se obtiene

$$\frac{c_{H_2}}{c_H^2} = \frac{1-x^2}{4x^2} = pK.$$

De donde

$$x = \frac{1}{\sqrt{1+4pK}},$$

con lo cual se determina, en particular, la dependencia del grado de disociación respecto de la presión. Si en una mezcla gaseosa pueden producirse varias reacciones diferentes, la ley de acción de masas hay que aplicarla a cada reacción por separado. Así por ejemplo, en una mezcla de gases H_2, O_2 CO, CO_2 y H_2O, pueden efectuarse las reacciones

$$2H_2O = 2H_2 + O_2, \quad 2CO + O_2 = 2CO_2.$$

Para estas reacciones tenemos

$$\frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2 p_{O_2}} = K_1, \quad \frac{p_{CO}^2 p_{O_2}}{p_{CO_2}^2} = K_2,$$

y el estado de equilibrio químico se determina resolviendo conjuntamente estas dos ecuaciones. Obsérvese que en la mezcla considerada pueden tener lugar otras reacciones, por ejemplo,

$$H_2O + CO = CO_2 + H_2;$$

no obstante, esta reacción puede no tenerse en cuenta, ya que se reduce, a la suma de las dos reacciones arriba indicadas, y la ley de acción de masas aplicada a esta reacción nos daría una ecuación que sería simplemente el producto de las dos ecuaciones anteriores.

Sea ahora una reacción en que participe, además de gases, un sólido. La reacción entre un sólido y la molécula de un gas puede tener lugar al chocar ésta con la supeficie del sólido. Veamos la reacción que se produce en 1 cm^2 de superficie. El número de colisiones de las moléculas del gas con esta superficie dependerá, naturalmente, sólo de la densidad del gas y no de la cantidad de sólido. En correspondencia con ello, la velocidad de reacción por 1 cm^2 de superficie del sólido será proporcional solamente a las presiones parciales de los gases y no dependerá de la cantidad del sólido. De esto se deduce claramente que la ley de acción de masas es justa también para las reacciones en que intervienen sólidos, con la diferencia de que en la ecuación hay que incluir solamente la concentración de los gases, sin tener en cuenta en absoluto la cantidad de las sustancias sólidas. Las propiedades de estos últimos influyen solamente en la dependencia de la constante de equilibrio respecto de la temperatura.

Así, en la reacción de disociación de la calcita con desprendimiento de anhídrido carbónico

$$CaCO_3 = CaO + CO_2,$$

solamente CO_2 es gas (el óxido de calcio, CaO, permanece en estado sólido). Por eso, la ley de acción de masas nos da simplemente

$$p_{CO_2} = K(T).$$

Esto indica que en el equilibrio, a la temperatura considerada, sobre la calcita debe haber anhídrido carbónico con determinada presión parcial. Llama la atención la semejanza de este fenómeno con el de evaporación: en la evaporación también hay gas sobre la superficie del cuerpo, y la presión del gas depende solamente de la temperatura, y no de la cantidad de uno o de otro.

La ley de acción de masas se cumple también en las reacciones entre sustancias en una solución , si ésta es diluida. Aquí aparece de nuevo la analogía entre las propiedades de los gases y las de las soluciones diluidas, cosa que ya se ha observado en el § 80.

La deducción de la ley de acción de masas para las reacciones gaseosas se basa en el cálculo del número de colisiones entre las moléculas. Este cálculo también se puede hacer en el caso de la reacción en una solución; la circunstancia de que las moléculas que reaccionan se hallen en determinado medio (solvente) y no en el vacío, influye solamente en la dependencia de la constante de equilibrio respecto de la temperatura y de la presión. Por eso, en la ecuación de la ley de acción de masas,

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots = K(p, T),$$

seguirá siendo desconocida la dependencia de K, tanto respecto de la temperatura, como respecto de la presión. Las concentraciones $c_1, c_2, \ldots$ de esta ecuación se determinarán, en este caso, como las cantidades de sustancias disueltas correspondientes a determinada cantidad del solvente o por unidad de volumen del mismo.

La correspondiente fórmula análoga será justa también para las reacciones en que, además de las sustancias solutas, tome parte el propio solvente, como, por ejemplo, en la reacción de la hidrólisis del azúcar de caña:

azúcar de caña $+ H_2O =$ glucosa $+$ fructosa, que se produce al disolver azúcar en agua. Como la cantidad de moléculas de agua es muchísimo mayor que la de azúcar (se supone que la solución es diluida), la concentración de agua prácticamente no varía en la reacción. Por eso, en la expresión de la ley de acción

de masas hay que introducir solamente la concentración de las sustancias solutas:

$$\frac{[\text{azúcar de caña}]}{[\text{glucosa}][\text{fructosa}]}=K(T,\ p),$$

donde en los corchetes se expresan las concentraciones molares o molaridades, es decir, el número de moles de la sustancia dada en un litro de agua.

§ 89. Electrólitos fuertes

Una serie de sustancias, al disolverlas lo hacen en forma de partes cargadas de moléculas, iones, denominándose *cationes* los iones positivos, y *aniones*, los negativos. Estas sustancias se denominan *electrólitos fuertes* o *densos*. De la sustancia disuelta en forma de iones se dice que se *disocia* al disolverse y el propio fenómeno se denomina *disociación electrolítica*.

Al disolverse en el agua, casi todas las sales, ciertos ácidos (por ejemplo, los ácidos HCl, HBr, HI y HNO_3) y algunas bases (NaOH, KOH) son electrólitos fuertes. En las sales, el catión es el metal y el anión, el radical ácido (por ejemplo, $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$). Los ácidos se disocian en el catión H^+ y anión, radical ácido ($HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$); por fin, los álcalis, en catión metálico y anión OH^-, denominado *hidroxilo* u *oxhidrilo* ($NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$). El fenómeno de disociación electrolítica se observa también en otros disolventes; no obstante, en las soluciones acuosas se revela precisamente con mayor intensidad.

Si en el agua se disuelven al mismo tiempo dos electrólitos fuertes, por ejemplo, NaCl y KBr, no tiene sentido hablar de una solución de NaCl y KBr. En realidad hay solamente iones independientes K^+, Na^+, Cl^-, Br^-. Por eso, la misma solución se podría llamar con igual derecho solución de NaBr y de KCl, mejor dicho, estas dos aseveraciones carecen de sentido.

En las reacciones entre electrólitos fuertes de una solución, como no hay moléculas enteras, intervienen en realidad solamente iones, y no todos. Por eso, el calor de reacción entre los electrólitos fuertes depende sólo de los iones que intervienen directamente en la reacción, y no de los demás iones que pueda haber en la solución (claro está, si la solución es diluida). Sea, por ejemplo, la reacción de neutralización de ácidos

fuertes con álcalis. Sería incorrecto escribir, por ejemplo, la reacción de neutralización de NaOH con HCl así: $NaOH+HCl=NaCl+H_2O$.
En realidad reaccionan solamente iones H^+ y OH^- formando agua: $H^++OH^-=H_2O$. Evidentemente, esta reacción será igual para todos los ácidos y álcalis fuertes, independientemente de la naturaleza del metal y del radical ácido. Por eso, el calor de esta reacción será también igual en la neutralización de un ácido fuerte cualquiera por un álcali fuerte. Este calor, referido a un mol de ácido y a un mol de álcali, es igual a 57 KJ:

$$H^+ + OH^- = H_2O + 57 \text{ KJ}.$$

Veamos la solución saturada de un electrólito fuerte cualquiera de poca solubilidad, por ejemplo, la solución saturada de AgCl en agua. Por definición de saturación, esta solución se halla en equilibrio con el AgCl sólido. Este equilibrio se puede considerar como equilibrio químico de la reacción

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl,$$

donde Ag^+ y Cl^- se hallan en disolución, y AgCl, en estado sólido: a la solución pasarán por segundo tantas moléculas de AgCl, como se precipitarán de la misma al unirse los iones. Como, por otro lado, la solución es diluida, debido a que la solubilidad del AgCl es pequeña, se puede aplicar la ley de acción de masas. Recordando que en este caso hay que tomar en consideración solamente la concentración de las sustancias disueltas, se halla que

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = K,$$

donde los corchetes indican que se toman las concentraciones molares (número de moles por litro de agua). La constante K (que, evidentemente, es una función de la temperatura) se denomina *producto de solubilidad* para el electrólito considerado. Así, para el AgCl a la temperatura ambiente, $K=1\cdot10^{-10}$ $(mol/l)^2$ para el $CaCO_3$, $K=1\cdot10^{-8}$ $(mol/l)^2$.
De esta manera, el producto de las concentraciones de aniones y cationes de una solución saturada de un electrólito fuerte de poca solubilidad es una magnitud constante. Si en el agua, excepto el AgCl, no se han disuelto otras sales que contengan iones Ag y Cl, las concentraciones $[Ag^+]$ y $[Cl^-]$ coincidirán con la

solubilidad c_0 del cloruro de plata. De esto se desprende que

$$K = c_0^2.$$

Añadamos ahora a la solución saturada de AgCl cierta cantidad de una sal cualquiera (muy soluble) del ácido clorhídrico, por ejemplo, NaCl. En este caso, parte del AgCl se desprenderá de la solución en forma de precipitación sólida. Efectivamente, al añadir NaCl, aumenta la concentración de iones Cl^-, mientras que la concentración de Ag^+ sigue siendo la misma; por eso, parte del AgCl debe desprenderse para que el producto $[Ag^+] [Cl^-]$ permanezca invariable.

§ 90. Electrólitos débiles

Hay sustancias que al disolverse se disocian en parte solamente; por consiguiente, en la solución habrá, además de iones, moléculas neutras. Estas sustancias se denominan *electrólitos débiles*, a diferencia de los fuertes arriba indicados.

En el agua, son electrólitos débiles la mayoría de los ácidos y bases, y ciertas sales (por ejemplo, el Cl_2Hg).

A las soluciones diluidas de electrólitos débiles se puede aplicar la ley de acción de masas. Veamos, por ejemplo, la solución de ácido acético ($CH_3 \cdot COOH$), que se disocia en el agua según la ecuación

$$HAc = H^+ + Ac^-,$$

donde Ac indica el radical ácido $CH_3 \cdot COO$. La disociación se produce hasta establecerse el equilibrio, en el cual la concentración de iones se determina mediante la ecuación

$$\frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]} = K.$$

La constante K se denomina *constante de ionización* (o *de disociación*). Para el ácido acético, por ejemplo, a la temperatura ambiente es $K = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

La reacción de disociación es endotérmica, es decir, en ella se absorbe calor. Como en todas las reacciones endotérmicas, al elevar la temperatura aumenta el efecto calorífico, es decir, aumenta la constante de ionización.

La constante de ionización no depende de la cantidad de electrólito disuelto (siempre que la solución siga

siendo diluida) y es su característica fundamental, mientras que el *grado de ionización* o *de disociación*, es decir, la relación entre el número de moléculas disociadas y el número de moléculas del electrólito, depende de la concentración de la solución.

Supongamos que se han disuelto en total c moles de electrólito en un litro de agua. Designemos por α el grado de ionización. Entonces, el número de moles disociados es $c\alpha$. Si la molécula del electrólito se disocia en un anión y un catión (como en el ejemplo estudiado del ácido acético), la concentración de unos y otros será $c\alpha$. Sin embargo, la concentración de las moléculas no disociadas será $c\ (1-\alpha)$. La ley de acción de masas dará, por consiguiente,

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}c = K.$$

De aquí se halla el grado de ionización en función de la concentración de la solución:

$$\alpha = \frac{-K+\sqrt{K^2-4Kc}}{2c} = \frac{2K}{K+\sqrt{K^2+4Kc}}.$$

De esta fórmula se ve que al disminuir la concentración, c, aumenta el grado de ionización tendiendo a la unidad en la disolución infinita, es decir, cuando $c \to 0$. De esta manera tenemos que cuanto más diluida sea la solución, más ionizado estará el electrólito. Esto es una consecuencia natural, puesto que la disociación de la molecula se produce bajo la influencia de las moléculas de agua, que hay en todas partes, y para la recombinación deben hallarse juntos dos iones diferentes, lo cual ocurrirá con tanta menos frecuencia, cuanto más diluida sea la solución.

La propia agua es también un electrólito muy débil. Una parte (muy insignificante) de sus moléculas está disociada según la ecuación

$$H_2O = H^+ + OH^-.$$

Como el H_2O es al mismo tiempo el disolvente con respecto a los iones H^+ y OH^-, en la fórmula de la ley de acción de masas, como se sabe, hay que escribir sólo las concentraciones de estos iones:

$$[H^+]\,[OH^-] = K.$$

Para el agua pura a 25 °C,

$$K = 10^{-14}\,(\text{mol/l})^2.$$

Como en el agua pura las concentraciones de iones H^+ y OH^-, evidentemente, son las mismas, tendremos que cada una de estas concentraciones será igual a 10^{-7}. De esta manera, en un litro de agua hay solamente 10^{-7} moles de iones H^+, y otros tantos de OH^-; por consiguiente, un mol de agua (18 g) estará disociado en 10 millones de litros.

El logaritmo vulgar de la concentración de iones H^+ con signo contrario se designa mediante las letras pH y se denomina *índice de hidrógeno* o *de acidez*, *exponente de hidrógeno* o *valor* pH:

$$pH = -\lg_{10}[H^+].$$

Para el agua pura a 25° C, pH=7,0 (a 0° C, pH=7,5; a 60° C, pH=6,5).

Al disolver ácidos, se separan de éstos iones H^+; pero el producto de las concentraciones $[H^+][OH^-]$ debe permanecer invariable, igual a 10^{-14}. Por eso, parte de los iones OH^- debe unirse con iones H^+ formando moléculas neutras de agua. Como resultado de ello, la concentración de $[H^+]$ resultará mayor que en el agua pura (que era de 10^{-7}). Dicho de otra manera, el índice de hidrógeno, pH, de una solución ácida es menor que 7. De manera análoga, en las soluciones de álcalis (que disocian iones OH^-), el pH es mayor que 7. El índice de hidrógeno de una solución es, de esta manera, una medida cuantitativa de la acidez o de la alcalinidad o basicidad.

Propiedades interesantes poseen las soluciones con un ácido débil cualquiera (por ejemplo, el ácido acético, HAc) y una sal suya, que es un electrólito muy fuerte, por ejemplo, el acetato sódico, NaAc). La sal completamente disociada crea en la solución una considerable cantidad de iones Ac^-. Basándose en la ecuación de disociación del ácido,

$$\frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = K,$$

se deduce que la excedencia de iones Ac^- en la solución exige una disminución del número de iones H^+, es decir, conduce a una amortiguación de la disociación del ácido. Por eso, la concentración $[HAc]$ de las moléculas no disociadas del ácido coincide prácticamente con su concentración total (que se designa con el símbolo c_a). Sin embargo, la concentración de iones Ac^-, cedidos casi por completo por la sal, prácticamente coincide con la concentración de ésta (que se designa con el símbolo c_s). De esta manera tenemos que

$[H^+]=Kc_a/c_s$ y el índice de hidrógeno de la solución es

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg K + \lg \frac{c_s}{c_a}.$$

Este índice resulta que depende sólo de la relación de concentraciones de la sal y del ácido. Por eso, la dilución de la solución o el añadirle pequeñas cantidades de otros ácidos o álcalis cualesquiera, no varía prácticamente el pH de la solución. Esta propiedad de la solución de conservar el índice de hidrógeno se denomina *acción amortiguadora* (o reguladora) o *efecto de tampón*.

§ 91. Energía de activación

Hasta ahora se ha estudiado solamente el estado de equilibrio químico dejando a un lado la cuestión del proceso y de la velocidad a que se efectúan las reacciones. El cálculo de las colisiones de las moléculas del § 88 perseguía solamente el fin de deducir las condiciones de equilibrio y, como se ha indicado, no es preciso que responda al verdadero proceso de la reacción. Ahora estudiaremos la velocidad a que transcurre la reacción. Unas moléculas pueden reaccionar entre sí al chocar; no obstante, no todas las colisiones, ni muchos menos, provocan reacciones. Al contrario, generalmente, sólo una parte insignificante de todas las colisiones va acompañada de reacción entre las moléculas.

Esto se explica de la siguiente manera.

En la reacción se produce determinada reagrupación de los átomos de las moléculas que chocan. Para mayor claridad supongamos que la reacción consiste en el paso de un átomo de una molécula (A) a otra (B). La energía potencial de este átomo dependerá de la situación con respecto a las dos moléculas. Esquemáticamente, el desarrollo de esta energía como función de cierta coordenada, x, a lo largo del «camino de transición» del átomo, se puede representar mediante una curva semejante a la de la fig. 1. Se sobrentiende que esta curva es muy convencional, ya que, en realidad, la energía potencial depende de muchos parámetros (coordenadas), y no sólo de uno. Lo importante no es el proceso exacto de transición de la energía potencial, sino solamente la circunstancia de que esta energía posee dos mínimos, correspondientes a las posiciones del átomo en una u otra molécula. Estas dos

posiciones están separadas por una barrera de potencial.

La reacción química puede tener lugar solamente en el caso de que el átomo que debe pasar de una molécula que choca, a la otra, posea energía suficiente para poder vencer la barrera. Sin embargo, en la mayoría de las moléculas, este átomo posee una energía igual o muy próxima al mínimo correspondiente. Por eso la molécula puede entrar en reacción (en la transición $A \to B$) solamente si posee un excedente de energía

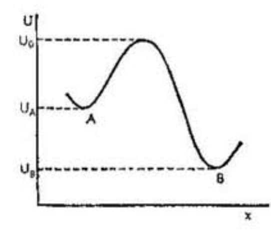


Fig. 1.

igual a $U_0 - U_A$ (V. la fig. 1). La relación entre el número de estas moléculas del gas y el número de moléculas que no poseen esta energía, es igual a la relación de los factores de Boltzmann (V. el § 55):

$$e^{-U_0/kT} : e^{-U_A/kT} = e^{-(U_0 - U_A)/kT}.$$

La energía $U_0 - U_A$ se denomina *energía de activación* de la reacción considerada. Generalmente esta energía se refiere a un mol de la sustancia multiplicando $U_0 - U_A$ por el número de Avogadro: $N_0(U_0 - U_A) = E$. Así tenemos que el número de moléculas capaces de entrar en reacción y, por consiguiente, la velocidad de reacción, son proporcionales *al factor de activación*

$$e^{-E/RT}.$$

Este es el principal factor de dependencia de la velocidad respecto de la temperatura. Se ve que la velocidad de la reacción aumenta rápidamente con la temperatura.

Si designamos la velocidad de reacción por v, de lo dicho tendremos que

$$\ln v = \text{const} - \frac{E}{RT},$$

es decir, el logaritmo de la velocidad de reacción en función de $1/T$ se representa mediante una recta. El

ángulo de inclinación de esta recta determina la energía de activación, E.
Las energías de activación de distintos procesos moleculares pueden ser las más diversas. Para la mayoría de las reacciones observadas, los valores de estas energías están entre 10 y 150 KJ.
Al variar muy poco la temperatura desde cierto valor T hasta el $T+\Delta T$, la variación de la velocidad de reacción se determinará mediante la fórmula

$$\ln v_2 - \ln v_1 = \ln \frac{v_2}{v_1} = -\frac{E}{R(T+\Delta T)} + \frac{E}{RT} \approx \frac{E}{RT^2}\Delta T.$$

Así, para $E=80$ KJ, $T=300°$ K, $\Delta T=10°$ se obtiene que $v_2/v_1 \approx 3$. Este aumento de velocidad es característico. Para las más distintas reacciones en gases y en soluciones resulta que un aumento de temperatura de 10° (en la región de temperaturas donde la reacción se produce a notable velocidad) eleva la velocidad de reacción en 2—4 veces.
El alto grado de dependencia de la velocidad de reacción respecto de la temperatura se puede apreciar en el ejemplo de la reacción $2HI \rightarrow H_2 + I_2$, cuya energía de activación es de 185 KJ. Incluso a la temperatura de 200° C, prácticamente no se produce reacción alguna: una cantidad perceptible de HI se disociaría solamente en centenares de años, mientras que a la temperatura de 500° C, la reacción se produce en segundos. Pero incluso a esta elevada temperatura, sólo aproximadamente una colisión de moléculas de HI, de unas 10^{12} colisiones, produce su disociación.
La necesidad de poseer las moléculas una energía bastante elevada es la causa principal de la pequeña efectividad de la reacción de las colisiones. En este caso es muy importante que la energía excedente necesaria esté concentrada en determinados átomos o grupos de átomos de la molécula. Esta circunstancia también desempeña cierta función en la determinación de la velocidad de reacción. En las reacciones con participación de moléculas complejas, el factor geométrico también tiene importancia: en las colisiones hace falta que las moléculas se encuentren con las partes capaces de reaccionar.
Volvamos al esquema de la fig. 1. La diferencia $U_A - U_B$ corresponde a la de las energías internas de las moléculas A y B, es decir, al calor de reacción desprendido en la reacción exotérmica $A \rightarrow B$, o absorbido en la reacción inversa, endotérmica, $B \rightarrow A$.

Esta diferencia no tiene relación directa con la altura de la barrera de potencial, es decir, no hay relación directa entre el calor de reacción y la energía de activación. Pero existe determinada relación entre la diferencia de energías de activación de las reacciones directa e inversa y el calor de reacción. Como se ve en el dibujo, las energías de activación $A \rightarrow B$ y $B \rightarrow A$ vienen expresadas por las magnitudes $U_0 - U_A$ y $U_0 - U_B$, y su diferencia coincide con el calor de reacción:

$$(U_0 - U_B) - (U_0 - U_A) = U_A - U_B.$$

Como ya se ha indicado en el § 88, las reacciones no transcurren generalmente como correspondería a la ecuación química resultante de la suma. En realidad, la mayoría de las reacciones químicas tiene un mecanismo más o menos complejo y consta de distintos procesos elementales, eslabones intermedios de la reacción que frecuentemente son difíciles de determinar. Como si la reacción eligiese por dónde puede ir con mayor rapidez. Es natural que las etapas intermedias de la reacción deben poseer, en lo posible, inferiores energías de activación: este es el factor físico fundamental que determina el camino de la reacción. En este caso, la velocidad de reacción de las distintas etapas puede ser la más diversa. Está claro que la velocidad del proceso total vendrá determinada principalmente por la velocidad más lenta de estas etapas intermedias, de la misma manera que la rapidez de la producción en cadena no es superior a la de la operación más lenta.

La disminución de la energía de activación de las etapas intermediarias de la reacción es la base de la mayoría de los procesos de *la catálisis*: aceleración de la reacción al añadirle a la mezcla que reacciona, una sustancia ajena, *catalizador*. Esta aceleración puede ser bastante considerable; frecuentemente, con catalizador empiezan a reaccionar rápidamente sustancias que, generalmente, de por sí nunca reaccionan. La función del catalizador se reduce a intervenir de una u otra forma en las reacciones intermedias y, como resultado de todo el proceso, se restablece de forma invariable.

Hay que subrayar que el catalizador no puede desplazar la posición de equilibrio químico, el cual no depende en general del modo en que transcurre la reacción. La influencia del catalizador se limita exclusivamente a la velocidad de establecimiento del equilibrio.

§ 92. Molecularidad de las reacciones

Todas las reacciones químicas en gases y en soluciones diluidas se pueden dividir en varios tipos, según el número de moléculas que deben chocar para realizar la reacción. Subrayamos que en este caso se trata de los procesos moleculares que realmente transcurren. En los ejemplos que se examinan más abajo, las reacciones transcurren precisamente como corresponde a la ecuación química. En la mayoría de los casos, esta clasificación de las reacciones se refiere a diferentes elementos del complejo mecanismo de la reacción.

Se denominan reacciones *monomoleculares* aquéllas en que las moléculas de la sustancia inicial se descomponen en dos o más partes. Tal es, por ejemplo, la reacción de disociación del bromuro de etilo

$$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr.$$

Para efectuarse estas reacciones no hay necesidad de que choquen las moléculas. Por eso, a medida que se va consumiendo la sustancia que se disocia, la velocidad de reacción disminuye proporcionalmente a la concentración.

En este sentido, propiedades análogas poseen también las reacciones de soluciones diluidas en las que, además de una molécula de la sustancia disuelta, intervienen moléculas del solvente. Tal es, por ejemplo, la reacción ya citada de la hidrólisis del azúcar de caña:

azúcar de caña $+ H_2O \rightarrow$ glucosa $+$ fructosa.

En realidad, en esta reacción entran dos moléculas; pero como alrededor de las moléculas de azúcar hay en exceso moléculas de agua durante toda la reacción, la variación de la velocidad de reacción se efectúa solamente a consecuencia de la variación de la concentración del azúcar disuelto.

Las reacciones en que de dos moléculas se obtienen otras dos o más moléculas, se denominan *bimoleculares*, como, por ejemplo, la reacción

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI,$$
$$NO_2 + CO \rightleftarrows NO + CO_2,$$

que son bimoleculares en ambos sentidos. Para realizar estas reacciones tienen que chocar dos moléculas. Por eso, la velocidad de las mismas será proporcional al producto de las concentraciones de las sustancias que reaccionan (o al cuadrado de la concentración, si reaccionan entre sí dos moléculas iguales). A este

tipo pertenece la mayoría de los procesos elementales de que consta el mecanismo de las reacciones complejas.
Por último, reacción *trimolecular* es aquella en que toman parte tres moléculas, transformándose en otras dos o más moléculas. Las reacciones trimoleculares son casos relativamente raros. Esto se debe a que su realización exige la colisión simultánea de tres moléculas. Está claro que los choques triples ocurren menos frecuentemente que los pares.
Es fácil determinar la relación de los números de colisiones triples y dobles de las moléculas en el gas. Se puede decir que las colisiones triples de una molécula dada son las que sufre cuando se halla al mismo tiempo al lado de una tercera molécula cualquiera. Designemos el volumen total ocupado por el gas mediante la letra V, y el volumen total de todas las moléculas del gas mediante la letra b. Está claro que el volumen en que debe hallarse la molécula para que se pueda considerar que se halla junto a otra cualquiera, también debe ser del orden de la magnitud b. Por consiguiente, la probabilidad de que una molécula se halle junto a otras moléculas, será igual a b/V. Por eso, la relación entre los números de colisiones triples y dobles será un número del orden de b/V. Esta magnitud generalmente es pequeña; así, para el aire en condiciones normales es aproximadamente de 10^{-3}.
En esta misma relación es menor el número de colisiones cuádruples que el de triples. Debido a que estas colisiones son extremadamente raras, las reacciones químicas de órdenes superiores (cuatrimolares, etc.) no tienen lugar en la naturaleza.
Algunas reacciones que, al parecer, son bimoleculares, en realidad son trimoleculares. Estas son las reacciones en que dos partículas se unen en una, por ejemplo,

$$H + H \rightarrow H_2.$$

Si la molécula H_2 se hubiese formado como resultado del choque de dos átomos H, se descompondría de nuevo inmediatamente; dos átomos que chocan siempre se pueden separar de nuevo. La molécula estable H_2 debe poseer una energía interna negativa. Por eso, dos átomos de hidrógeno pueden formar una molécula estable sólo si hay además otra partícula cualquiera, a la cual se le puede comunicar la energía excedente, que se libera al formar la molécula. Esto significa que la reacción considerada, en realidad, se efectúa solamente al chocar tres partículas.

Es interesante observar que reacciones evidentemente monomoleculares se comportan, en determinadas condiciones, como bimoleculares. Para disociarse, la molécula debe poseer suficiente energía para que las partes que se separan puedan vencer la barrera de potencial. Esta molécula «activada» posee determinada «duración de vida» (en una molécula compleja, por ejemplo, la energía excedente debe concentrarse, además, en el lugar propicio para la disociación). El manantial de las moléculas activadas son las colisiones de las mismas en su movimiento térmico. En un gas suficientemente enrarecido, y de pocas colisiones relativamente, la disociación de las moléculas activadas se produce con mayor rapidez que el abastecimiento de nuevas moléculas activadas. En estas condiciones, la velocidad de reacción viene determinada fundamentalmente por la velocidad del proceso de activación, que exige la colisión de moléculas, es decir, que transcurre «bimolecularmente».

§ 93. Reacciones en cadena

El rasgo característico del mecanismo de la mayoría de las reacciones es que en ellas aparecen como sustancias intermedias, fracciones de moléculas (átomos o grupos de átomos denominados *radicales libres*), que no existen en estado estable.

Así, en la reacción de disociación del gas óxido nitroso calentado, cuya fórmula es $2N_2O=2N_2+O_2$, las moléculas N_2O se disocian según la ecuación $N_2O \rightarrow N_2+$ $+O$, teniendo en cuenta que se forman átomos libres de oxígeno. Estos átomos después reaccionan con otra molécula de N_2O: $O+N_2O \rightarrow N_2+O_2$.

En este ejemplo, las partículas intermedias (átomos de O) desaparecen de nuevo a consecuencia de las dos acciones elementales indicadas. No obstante, hay gran cantidad de reacciones en el transcurso de las cuales los productos activos intermedios regeneran continuamente, desempeñando de esta manera la función de catalizador.

Aclaremos este importante tipo de reacciones con el ejemplo de formación del HBr a partir de la mezcla de hidrógeno y vapores de bromo, que se produce al iluminar esta mezcla. En realidad, esta reacción no se efectúa, ni mucho menos, al chocar las moléculas de H_2 y Br_2, como correspondería a la ecuación química $H_2+Br_2=2HBr$. El verdadero mecanismo de la reacción consiste en lo siguiente:

Bajo la influencia de la luz, unas moléculas de Br_2 se disocian en dos átomos:

$$Br_2 \rightarrow Br + Br.$$

Esto es la denominada *iniciación de la cadena*, y los átomos de bromo formados desempeñan la función de *centros activos*. Estos átomos, al chocar con las moléculas de H_2 reaccionan con ellas:

$$Br + H_2 \rightarrow HBr + H.$$

Los átomos de H resultantes, a su vez reaccionan con las moléculas de Br_2:

$$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br,$$

y a consecuencia de ello aparecen de nuevo átomos de Br, que otra vez entran en reacción con las moléculas de H_2, y así sucesivamente. Resulta una cadena continua de reacciones consecutivas, en las cuales los átomos de Br parece que desempeñan la función de catalizadores (se restablecen invariablemente después de formarse dos moléculas de HBr). Estas reacciones se dice que son *en cadena*. N. N. Semiónov y C. N. Hinshelwood elaboraron los fundamentos de la teoría de las reacciones en cadena.

Se ve que si por cualquier causa se forman centros activos, la reacción ulterior se desarrolla de por sí y, al parecer, podría llegar hasta el final sin necesidad de intervención ajena alguna. No obstante, hay que contar con la denominada *interrupción de las cadenas*. Un centro activo, el átomo de Br en el ejemplo citado, puede causar la reacción de centenares de miles de moléculas de H_2 y Br_2, pero al fin y al cabo «sucumbe», interrumpiendo con ello el desarrollo ulterior de la cadena.

Esto puede ocurrir, por ejemplo, al recombinarse dos átomos de Br en una molécula de Br_2. No obstante, en el párrafo anterior se ha indicado que esta unión de dos átomos en una molécula estable se puede efectuar solamente mediante una colisión triple. Por consiguiente, este mecanismo de interrupción de la cadena será decisivo sólo a elevadas presiones, cuando en el volumen del gas son bastante frecuentes las colisiones triples.

Otra causa de interrupción de la cadena es la desaparición de los centros activos al chocar con las paredes del recipiente. Este factor es el más importante a pequeñas presiones del gas, cuando los centros activos

pueden desplazarse con relativa facilidad por todo el volumen del gas.
Por otro lado, hay reacciones en que se producen las denominadas *ramificaciones de la cadena*. Así, por ejemplo, la reacción de combustión del hidrógeno en la mezcla detonante de hidrógeno y oxígeno, a elevadas temperaturas, en términos generales transcurre de la siguiente manera: bajo la influencia de un agente exterior, por ejemplo, de una chispa eléctrica, se engendra la cadena según el esquema

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH.$$

Los centros activos formados, que son los radicales OH, reaccionan con las moléculas de H_2 formando agua,

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H.$$

Los átomos de H que aparecen en este caso, reaccionan después según el esquema

$$H + O_2 \rightarrow OH + O,$$
$$O + H_2 \rightarrow OH + H.$$

Por lo tanto, en estas reacciones, además de formarse agua, aumenta el número de centros activos H, O y OH (lo contrario de lo ocurrido en la reacción de formación de HBr, en la cual no había aumento de átomos libres H y Br).
Si el aumento de los centros activos, debido a la ramificación de las cadenas, supera la interrupción de las cadenas, se produce una rápida multiplicación (en progresión geométrica) de los centros activos y con ello una rápida autoaceleración de la reacción: se produce *una explosión*.
Este *mecanismo en cadena* de la explosión se caracteriza por que, en principio, puede desarrollarse también a temperatura constante. Además existe otro *mecanismo* de la explosión, *el térmico*, relacionado con la gran dependencia de la velocidad de reacción respecto de la temperatura. Si la velocidad de desprendimiento de calor de la reacción exotérmica es grande, la velocidad de extracción del calor puede resultar insuficiente, con lo cual se calentará la mezcla que reacciona y con ello la ulterior autoaceleración progresiva de la reacción.

Capítulo XII

FENÓMENOS DE SUPERFICIE

§ 94. Tensión superficial

Hasta ahora hemos examinado los fenómenos y propiedades térmicas de carácter tridimensional, en los cuales intervenía toda la masa del cuerpo. Las superficies libres de los cuerpos son causa de una categoría especial de fenómenos denominados *de superficie*, *capilares* o *interfaciales*.

Hablando rigurosamente, cualquier cuerpo se halla en un medio, y no en el vacío, por ejemplo, en la atmósfera. Por eso habría que hablar de las superficies divisorias o interfaciales de dos medios, y no simplemente de la superficie de un cuerpo.

En los fenómenos de superficie intervienen solamente las moléculas que se hallan en la misma superficie de los cuerpos. Si las dimensiones de los cuerpos no son muy pequeñas, el número de estas moléculas es muy pequeño en comparación con el de las moléculas del volumen total. Por eso, los fenómenos de superficie no desempeñan gran papel. No obstante, en los cuerpos de pequeñas dimensiones, estos fenómenos ya son considerables.

Las moléculas de una delgada capa superficial que se hallan junto a la superficie, se encuentran en condiciones diferentes que las del interior del cuerpo. En el interior del cuerpo, las moléculas están rodeadas por todas partes de estas mismas moléculas, mientras que las que se hallan cerca de la superficie, solamente por un lado tienen vecinas iguales a ellas mismas. Esto conduce a que la energía de las moléculas de la capa superficial sea distinta que la del interior del cuerpo. La diferencia entre la energía de todas las moléculas (de ambos medios) junto a la superficie divisoria y la energía que estas moléculas poseerían de hallarse en el interior del cuerpo, se denomina *energía superficial*.

Es evidente que la energía superficial es proporcional al área S de la superficie divisoria:

$$U_{\text{sup.}} = \alpha S.$$

El coeficiente α depende de la naturaleza de los medios en contacto y de su estado. Se denomina *coeficiente de tensión superficial*.

Como se sabe de la Mecánica, las fuerzas siempre actúan de manera que el cuerpo adquiera el estado de menor energía. En particular, la energía superficial también tenderá a adquirir el mínimo valor. De esto se deduce que el coeficiente α siempre será positivo; de lo contrario, los medios en contacto no podrían existir independientemente: las superficies divisorias tenderían a aumentar indefinidamente, es decir, ambos medios tenderían a mezclarse entre sí. Y viceversa, al ser positivo el coeficiente de tensión superficial, la superficie divisoria de dos medios siempre tenderá a disminuir. Precisamente a ello se debe la tendencia de las gotas de líquido, o las burbujas de gas, a adquirir la forma esférica: para un volumen determinado, la esfera es la figura de menor superficie. Las fuerzas de gravedad se oponen a esta tendencia, pero para las gotas pequeñas, estas fuerzas influyen poco y la forma de las gotas es casi esférica.

En las condiciones de ingravidez, cualquier masa libre de líquido poseerá esta forma. Se pueden imitar estas condiciones en el conocido experimento de una masa de aceite vegetal de forma esférica flotando en el interior de una mezcla de alcohol y agua del mismo peso específico.

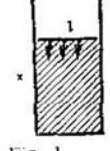
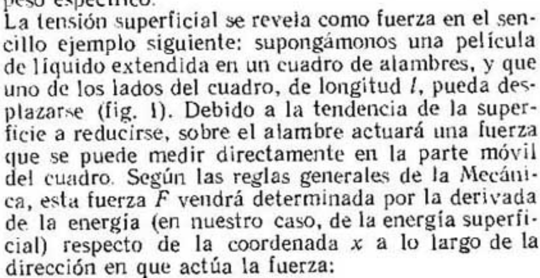


Fig. 1.


La tensión superficial se revela como fuerza en el sencillo ejemplo siguiente: supongámonos una película de líquido extendida en un cuadro de alambres, y que uno de los lados del cuadro, de longitud l, pueda desplazarse (fig. 1). Debido a la tendencia de la superficie a reducirse, sobre el alambre actuará una fuerza que se puede medir directamente en la parte móvil del cuadro. Según las reglas generales de la Mecánica, esta fuerza F vendrá determinada por la derivada de la energía (en nuestro caso, de la energía superficial) respecto de la coordenada x a lo largo de la dirección en que actúa la fuerza:

$$F = -\frac{dU_{\text{sup.}}}{dx} = -\alpha\frac{dS}{dx}.$$

Pero el área de la superficie de la película es $S = lx$, por eso,

$$F = -\alpha l.$$

Esta es la fuerza que actúa sobre el segmento l del cuadro debida a la tensión superficial en uno de los lados de la película; como la película tiene dos lados, en el segmento l actuará una fuerza dos veces mayor.

El signo menos indica que esta fuerza va dirigida hacia el interior de la superficie de la película.
De esta manera tenemos que sobre la línea que limita la superficie del cuerpo, o cualquier sector de esta superficie, actúan fuerzas dirigidas perpendicularmente a esta línea según la tangente a la superficie y hacia el interior de la misma. La fuerza por unidad de longitud será igual al coeficiente de tensión superficial, α. Las dimensiones de α se desprenden de su definición y pueden representarse de distintas maneras: energía por unidad de superficie o fuerza por unidad de longitud,

$$[\alpha] = \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{dina}}{\text{cm}}.$$

Como se deduce claramente de lo dicho, al expresar el valor del coeficiente de tensión superficial hay que indicar de qué medios en contacto se trata. Frecuentemente se denomina tensión superficial de un líquido (sin indicar el segundo medio) la que hay en la divisoria del líquido y de su vapor. Esta magnitud siempre disminuye con el aumento de la temperatura y se reduce a cero en el punto crítico, donde desaparece la diferencia entre el liquido y el vapor.
A continuación se dan los valores del coeficiente de tensión superficial (en erg/cm²) de varios líquidos en la superficie de contacto con el aire:

Agua (a 20° C)	73
Eter etílico (a 20° C)	17
Benceno (a 20° C)	29
Mercurio (a 20° C)	480
Oro (a 1130° C)	1100

Es muy pequeña la tensión superficial del helio líquido en la superficie divisoria con su vapor. Solamente alcanza el valor de 0,35 erg/cm² (cerca del cero absoluto).
Evidentemente, habrá tensión superficial en la divisoria de dos sólidos; pero en las condiciones habituales se revela muy poco: las relativamente pequeñas fuerzas superficiales no pueden variar la forma del cuerpo. Debido a ello, es muy difícil medir directamente el coeficiente de tensión superficial de los cuerpos sólidos y no hay datos fidedignos de sus magnitudes.
La tensión superficial de un cuerpo anisótropo, cristal, debe ser distinta en diferentes caras, ya que, en general, los átomos están dispuestos de distinta mane-

ra en las diferentes caras. Por esta causa, si el cristal pudiese cambiar de forma bajo la acción de las fuerzas superficiales, no adquiriría la forma esférica, como en el cuerpo isótropo (líquido), que posee la misma tensión en cualquier dirección de su superficie. Se puede demostrar que la forma de equilibrio del cristal en estas condiciones debe tener un aspecto muy peculiar: ésta debe constar de una cantidad relativamente pequeña de caras planas que, no obstante, no se cortan formando ángulos, sino que se unen mediante sectores redondeados.

Este fenómeno se puede observar, por ejemplo, calentando por mucho tiempo, a temperaturas de unos 750° C, esferas de sal gema elaboradas de un monocristal. La elevada temperatura facilita el «deslizamiento» de los átomos de unos lugares a otros de la superficie y, como resultado de ello, la esfera se transforma en una figura de carácter como el arriba descrito.

§ 95. Adsorción

Un amplio círculo de fenómenos de superficie representan los fenómenos *de adsorción*, que consisten en la acumulación de sustancias ajenas en las superficies de los líquidos y sólidos, denominados por ello *adsorbentes*. Se pueden absorber gases, líquidos, sustancias disueltas en soluciones. Así, muchos gases se adsorben en las superficies del carbón, del gel de sílice y de la mayoría de los metales; el carbón adsorbe diferentes compuestos orgánicos de las soluciones. El grado de adsorción lo caracteriza *la concentración superficial*, que es la cantidad de sustancia ajena que se ha acumulado en 1 cm² de superficie de adsorbente.

Los fenómenos de adsorción están extensamente difundidos en la naturaleza y son de amplia aplicación técnica. Para adsorber gran cantidad de sustancia, evidentemente habrá que utilizar cuerpos que posean la mayor superficie posible, teniendo la misma masa, por ejemplo, porosos o finamente desmenuzados. Para caracterizar esta propiedad de los adsorbentes, se utiliza el concepto *de superficie específica*, que es la superficie por 1 g de sustancia. Los buenos adsorbentes, por ejemplo, los carbones porosos especiales, poseen una superficie específica de centenares de metros cuadrados. Estos elevados valores no son asombrosos, si se observa que el área de la superficie aumenta rápidamente al aumentar los poros o al desmenuzar el cuerpo. Así, por ejemplo, 1 cm³ de sustancia desmenu-

zada, formando esferitas de radio r, poseerá una superficie total de $\frac{4\pi r^2}{4\pi r^3/3}=\frac{3}{r}$; si $r\sim 10^{-6}$ cm, esta área será de centenares de metros cuadrados.
A la temperatura dada, la concentración del gas adsorbido depende de la presión del gas sobre la superficie del adsorbente. Esta dependencia se representa mediante una curva del tipo de la fig. 2, denominada *isoterma de adsorción*. Al principio, la concentración superficial aumenta rápidamente con la presión. Después, a medida que aumenta la presión, el incremento de la concentración disminuye tendiendo a cierto límite o a la denominada saturación. La experiencia enseña que la saturación de la adsorción corresponde a una condensación más o menos densa

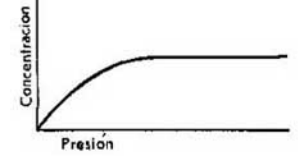


Fig. 2.

en la superficie del adsorbente de una capa simple, denominada *monomolecular*, de moléculas adsorbidas.
Una importante propiedad de la adsorción es la variación de la tensión superficial que se produce en la superficie divisoria de los cuerpos en contacto; generalmente se trata de la superficie de un líquido. La adsorción siempre disminuye el valor del coeficiente de tensión superficial, de lo contrario no habría adsorción. En esto se revela de nuevo la tendencia a disminuir la energía superficial: además de la reducción del área de la superficie, esta disminución puede conseguirse variando las propiedades físicas de la superficie. Las sustancias capaces de adsorberse en la superficie del líquido considerado, debido a la influencia ejercida sobre la tensión superficial, se denominan *agentes con actividad superficial*, *sustancias tensoactivas* o *surfactantes*. Para el agua estas sustancias son, por ejemplo, los distintos jabones.
La cantidad total de sustancia que en general puede adsorberse en la superficie de un líquido es muy pequeña. Por eso, insignificantes impurezas de agentes con actividad superficial, pueden variar sensiblemente la tensión superficial. La tensión superficial del líquido es muy sensible a la pureza del mismo. Así, por ejem-

plo, muy pequeñas inclusiones de jabón pueden disminuir la tensión superficial del agua en más de 3 veces.

Las capas monomoleculares de adsorción en la superficie de un líquido son un objetivo físico muy peculiar: una especie de estado bidimensional de la sustancia, en el cual las moléculas no están distribuidas según el volumen, sino según una superficie. En este estado puede haber diferentes fases: «gaseosas», «líquidas» y «sólidas» completamente análogas a las corrientes de tres dimensiones.

En la película «gaseosa», las moléculas adsorbidas se distribuyen por la superficie del líquido relativamente espaciadas y pueden desplazarse libremente por la misma. En las capas «condensadas», las moléculas están espesamente distribuidas conservando, en unos casos, cierta libertad de desplazamiento mutuo, que permite «fluir» a la capa líquida, o resultando, en otros, tan estrechamente unidas entre sí, que la capa se comporta como sólida. Las películas condensadas pueden ser anisótropas, representando cristales bidimensionales análogos a los líquidos o a los sólidos. En el primer caso se trata de una orientación regular de las moléculas según la superficie del adsorbente y, en el segundo, de cierto parecido a la red cristalina bidimensional con una distribución mutua regular de las moléculas. Es interesante observar que estas capas anisótropas pueden formarse en la superficie divisoria de dos medios isótropos: líquido y gas.

Un objetivo excelente para el estudio de estos fenómenos lo representan las capas monomoleculares formadas en la superficie del agua por diferentes ácidos, alcoholes, etc., orgánicos compuestos no disueltos por el agua, cuyas moléculas son una larga cadena con grupos de —COOH, —OH, etc., en uno de sus extremos. Las moléculas de agua atraen fuertemente a estos grupos, como si se disolvieran en la capa superficial del agua, pero no pueden «absorber» toda la molécula, la cual queda erecta en la superficie. En la película condensada se forma una especie de estacada de moléculas apretadamente dispuestas, con un extremo hundido en el agua.

El coeficiente α de tensión superficial de la superficie de agua cubierta por una capa, es menor que el valor α_0 de la superficie limpia. La diferencia $\alpha - \alpha_0$ puede medirse directamente por la fuerza que actúa sobre la barrera que flota libremente por la superficie del agua y separa la capa de la superficie limpia. Por unidad de

longitud de esta barrera, por parte de la capa, actuará una fuerza α dirigida hacia el interior de la capa, y por parte de la superficie limpia, una fuerza α_0 dirigida en sentido contrario. Como $\alpha_0 > \alpha$, resulta que la película empuja a la barrera con una fuerza

$$\Delta\alpha = \alpha_0 - \alpha$$

(por unidad de longitud): como si esta fuerza fuera la presión de la capa. Esta presión, a la temperatura dada, es una función determinada del área S de la capa formada por la cantidad considerada de la sustancia adsorbida, de manera semejante a como la presión de un cuerpo corriente es función del volumen.

Para una capa gaseosa rarificada (de n moléculas en la superficie S), esta dependencia se representa mediante la fórmula

$$\Delta\alpha = \frac{nkT}{S},$$

análoga a la ecuación de estado del gas ideal ($p = NkT/V$). Al comprimir la capa, es decir, al disminuir la superficie S, a un valor determinado de $\Delta\alpha$, se inicia una transición de fase hacia la formación de una capa condensada continua. En la curva de dependencia de $\Delta\alpha$ respecto de S, a esta transición le corresponde el segmento horizontal, de manera completamente análoga a como se representa la transición entre el vapor y líquido corrientes en las isotermas que expresan la dependencia entre la presión p y el volumen V (§ 70).

§ 96. Angulo de contacto

Por el borde de la superficie de un líquido que se halle en un recipiente, concurren tres medios: sólido, que es la pared *1* del recipiente de la fig. 3, líquido, *2*, y gaseoso, *3*. Examinemos los fenómenos capilares en estas interfases.

En la línea de contacto de los tres medios, que en la figura se representa por el punto O de intersección de esta línea con el plano del dibujo, están aplicadas tres fuerzas de tensión superficial, y cada una de ellas va dirigida, según la tangente, hacia el interior de la superficie de contacto de los dos medios correspondientes, como indican las flechas de la figura. Las magnitudes de estas fuerzas por unidad de longitud de la

línea de contacto, son iguales a los correspondientes coeficientes de tensión superficial α_{12}, α_{13}, α_{23}. El ángulo entre las superficies del líquido y la pared sólida se designa con la letra θ y se denomina *ángulo de contacto.*

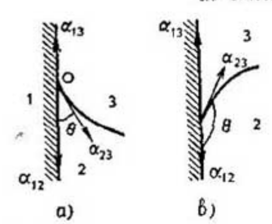


Fig. 3.

La superficie del líquido adquiere una forma tal, que la resultante de las tres fuerzas $\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{23}$ no tenga componente a lo largo de la pared del recipiente (la componente perpendicular a la misma la elimina la resistencia de la pared). De esta manera, la condición de equilibrio del líquido junto a la pared es

$$\alpha_{13} = \alpha_{12} + \alpha_{23} \cos \theta,$$

de donde

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}},$$

Se ve que el ángulo de contacto depende solamente de la naturaleza de los tres medios en contacto (de las tensiones superficiales en los límites), y no depende de la forma del recipiente ni de la fuerza de la gravedad que actúa sobre el cuerpo. No obstante hay que tener en cuenta que las tensiones superficiales, y con ellas el ángulo de contacto, son muy sensibles al estado de las superficies divisorias, a sus purezas.

Si $\alpha_{13} > \alpha_{12}$, es decir, si la tensión superficial en la interfase sólido-gas es mayor que en la sólido-líquido, tendremos que $\cos \theta > 0$ y el ángulo θ es agudo. En otras palabras, el extremo del líquido está elevado, la superficie, o sea, el denominado *menisco*, tiene la forma cóncava (fig. 3, *a*). En este caso se dice que el líquido *moja* a la superficie sólida. Una gota del líquido puesta sobre la superficie sólida, se extiende por ella (fig. 4, *a*).

Si $\alpha_{13} < \alpha_{12}$, el $\cos \theta < 0$ y el ángulo θ será obtuso; el extremo del líquido desciende y el menisco es convexo (fig. 3, *b*). En este caso se dice que el líquido *no*

moja al sólido. Así, por ejemplo, el ángulo de contacto del mercurio con el vidrio es aproximadamente de 150°, el del agua con la parafina es de unos 105°. Como si las gotas de estos líquidos se elevaran procurando disminuir el área de contacto con la superficie sólida (fig. 4, *b*).

Como el coseno del ángulo no puede ser mayor que la unidad (en magnitud absoluta), de la fórmula del coseno de θ se ve que en cualquier caso real de equilibrio


a)


b)

Fig 4.

estable del líquido, junto a la pared se debe cumplir la condición

$$|\alpha_{13}-\alpha_{12}| \leqslant \alpha_{23}.$$

De otro lado, entendiendo por $\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{23}$ los valores de los coeficientes de tensiones superficiales de cada par de medios en ausencia del tercero, puede ocurrir que esta desigualdad no se cumpla. En realidad hay que tener en cuenta que la tercera sustancia puede adsorverse en la superficie divisoria de las otras dos reduciendo en ésta la tensión superficial. Como resultado de ello los coeficientes α adquieren tales valores para los cuales se cumplen las condiciones escritas.

De los conceptos de mojadura y no mojadura en el sentido arriba indicado hay que distinguir el de *mojadura perfecta* o *completa* relacionada con el fenómeno de condensación del vapor en la superficie de un sólido. Como se sabe, la condensación del vapor en la superficie de un sólido. Como se sabe, la condensación del vapor se produce debido a las fuerzas de atracción de Van der Waals, o de largo alcance, que actúan entre las moléculas. Pero estas fuerzas pueden actuar sobre la molécula de vapor no sólo del lado de las semejantes a ella, sino también de parte de las moléculas del sólido. Supongamos que las fuerzas de atracción de parte del cuerpo sólido sean más intensas que las fuerzas de atracción en el mismo líquido. En este caso, evidentemente, la presencia de una superficie sólida facilitará la condensación parcial del vapor, incluso en las condiciones en que el vapor de por sí aún es estable (vapor no saturado). En la superficie del sólido se formará una película delgada de líquido. El espesor de esta película, naturalmente, no puede ser signi-

ficante: será del orden de la magnitud del radio de acción de las fuerzas de Van der Waals y alcanzará la magnitud de 10^{-7}— 10^{-6} cm; al aproximarse el vapor a la saturación, la película será de mayor espesor. Este fenómeno se denomina mojadura perfecta de la superficie sólida por el líquido. Así, por ejemplo, el tetracloruro de carbono (Cl_4C) moja perfectamente muchas superficies, entre ellas la del vidrio.

Subrayemos la diferencia de este fenómeno del de adsorción. En este fenómeno se trata de una capa «macroscópica» de líquido, aunque muy delgada, mientras que la capa adsorbida consta de distintas moléculas distribuidas por la superficie.

El extremo del líquido que moja perfectamente las paredes del recipiente, pasa continuamente a la capa que se forma en la pared. Dicho de otra manera, en este caso no se forma ningún ángulo de contacto finito. Se puede decir que el caso de mojadura perfecta corresponde al ángulo de contacto igual a cero. Una gota de este líquido se extenderá por la superficie. En principio, según el carácter de las fuerzas de atracción de Van der Waals de parte del sólido, puede haber casos más complejos de mojadura. Así, por ejemplo, puede ocurrir el caso en que en la superficie sólida se produce condensación del vapor en líquido; pero el espesor de la capa formada no puede sobrepasar determinado valor límite. Si la superficie ya está cubierta por una capa de éstas, al depositar sobre ella otra gota de liquido, ésta no se extiende por completo, sino que permanece aislada, aunque muy aplastada, con un pequeñísimo ángulo de contacto, pero finito. Al parecer, éste es el caso que tiene lugar con el agua sobre el vidrio limpio; el espesor máximo de la capa es de unos 10^{-6} cm, y el ángulo de contacto seguramente no alcanza el valor de un grado.

§ 97. Fuerzas capilares

Repetidas veces se ha dicho que en estado de equilibrio, las presiones de los cuerpos en contacto deben ser iguales. En realidad, esta aseveración es justa por cuanto se desprecian los fenómenos capilares. Si se tiene en cuenta la tensión superficial, las presiones de los medios en contacto son diferentes.

Veamos, por ejemplo, una gota de líquido que se halle en el aire. La tendencia a disminuir la superficie conduce a una compresión de la gota y con ello, al aumento de la presión interna. La presión del líquido de la

gota resulta mayor que la del aire circundante. La diferencia entre estas presiones se denomina ***diferencia*** o ***variación de presión***. Designémosla por $p_{dif.}$

Para calcular esta magnitud observemos que el trabajo realizado por las fuerzas superficiales al disminuir la superficie de la gota en la magnitud dS, viene expresado por la correspondiente disminución de la energía superficial: αdS. Por otro lado, este mismo trabajo se puede expresar por el producto $p_{dif.}\, dV$, donde dV es la variación del volumen de la gota; por consiguiente,

$$\alpha\, dS = p_{dif.}\, dV.$$

Para una gota esférica de radio r: $S=4\pi r^2$, $V=4\pi r^3/3$, y colocando estos valores en la igualdad anterior, nos da la siguiente expresión de la diferencia de presión:

$$p_{dif.} = \frac{2\alpha}{r}.$$

Esta fórmula se refiere, claro está, a una burbuja de gas en el líquido. En general, exceso de presión siempre habrá en el medio, de los dos en contacto, cuya superficie divisoria sea cóncava. Cuando $r \to \infty$, la diferencia de presión se reduce a cero. Esto se halla en concordancia con el hecho de que cuando la superficie divisoria es plana, las presiones de los medios en contacto deben ser iguales. Está claro que la tendencia de la superficie a reducirse en este caso no acarrea ninguna fuerza dirigida hacia el interior del medio.

Deduzcamos, además, la fórmula de la diferencia de presión de una masa cilíndrica de líquido. En este caso $S=2\pi rh$, $V=\pi r^2 h$ (siendo r el radio y h, la longitud del cilindro), y colocando estos valores en la ecuación $p_{dif.} dV=\alpha dS$, nos da

$$p_{dif.} = \frac{\alpha}{r}.$$

Estas simples fórmulas nos dan la posibilidad de resolver una serie de problemas relacionados con los fenómenos de capilaridad.

Sean dos láminas paralelas, cuya sección transversal se representa en la fig. 5, y entre ellas una delgada capa de líquido. Por las superficies laterales, el líquido está en contacto con el aire. Si el ángulo de contacto es agudo, el menisco del líquido es cóncavo y la presión en el interior del líquido es menor que la del aire; por eso la presión atmosférica, que actúa sobre las láminas, tenderá a aproximarlas, con lo cual parecerá

que se atraen. Por el contrario, si el ángulo de contacto es obtuso y el menisco convexo, la capa del líquido repelerá las láminas. Si el espacio entre las láminas es suficientemente pequeño, el menisco del líquido se puede considerar como parte de una superficie cilíndrica de cierto radio r. Como se ve de la simple construcción de la fig. 5, b, este radio se relaciona con la distancia x entre las láminas mediante la ecuación $x=2r\cos\theta$. Por eso la «falta» de presión del líquido será

$$p_{\text{dif.}}=\frac{\alpha}{r}=\frac{2\alpha\cos\theta}{x}.$$

La fuerza F de atracción mutua de las láminas se obtiene multiplicando esta magnitud por la superficie S de contacto del líquido con cada una de las láminas:

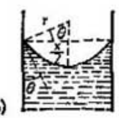


Fig. 5.

$$F=\frac{2\alpha S\cos\theta}{x}.$$

Se ve que esta fuerza es inversamente proporcional a la distancia entre las láminas. A pequeñas distancias puede alcanzar grandes valores; así, por ejemplo, las láminas separadas por una capa de agua de 1μ, se comprimen con una presión de 1,5 atm. aproximadamente.

Veamos ahora el conocido fenómeno *de elevación* (o depresión) *capilar* del líquido en un tubo fino introducido en un líquido. Si el menisco es cóncavo (ángulo de contacto agudo), la presión del líquido del tubo es menor que la del aire en contacto con el líquido en la magnitud p_{dif}. Por eso, bajo la acción de la presión atmosférica sobre el líquido del recipiente, el nivel del líquido del tubo se eleva hasta que el peso de la columna de líquido equilibre la diferencia de presión: $p_{\text{dif}}=\rho gh$, siendo ρ la densidad del líquido. La superficie del menisco de un tubo de pequeño diámetro se puede considerar como parte de la superficie de una esfera, cuyo radio r se relaciona con el del tubo, a, mediante la relación $a=r\cos\theta$. Entonces tendremos que $p_{\text{dif.}}=\frac{2\alpha}{r}=\frac{2\alpha\cos\theta}{a}$ y la altura de

elevación del líquido,

$$h = \frac{2\alpha}{g\rho r} = \frac{2\alpha \cos\theta}{g\rho a}.$$

(Si el menisco es convexo, esta misma fórmula nos da la depresión del líquido.)

En la fórmula obtenida, el coeficiente de tensión superficial del líquido y la densidad entran en el factor $\alpha/\rho g$. La magnitud

$$\sqrt{\frac{2\alpha}{\rho g}}$$

tiene las dimensiones de longitud y se denomina *constante capilar*. Esta constante desempeña una importante función en todos los fenómenos que transcurren bajo la acción conjunta de las tensiones superficiales y de la gravedad. La constante capilar del agua (a 20° C) es igual a 0,39 cm.

Las distintas maneras de revelarse las fuerzas capilares sirven de base a distintos métodos de medición de la tensión superficial. Así, por ejemplo, las dimensiones de las gotas de líquido que salen lentamente de un tubo delgado, se determinan igualando el peso de la gota y las tensiones superficiales de la garganta de la gota; por eso la medición del peso de la gota (contando el número de gotas al salir la cantidad dada de líquido) ofrece la posibilidad de determinar α. Otro método se basa en la medición de la diferencia de presión de una burbuja de gas de radio dado, o sea, del exceso de presión en su interior. Esto se efectúa midiendo la presión complementaria que hace falta comunicarle al tubo para expulsar la burbuja de aire del extremo del tubo sumergido en el líquido.

§ 98. Tensión del vapor sobre una superficie curva

Las fuerzas capilares influyen de manera determinada en las propiedades de equilibrio entre el líquido y su vapor saturado. Se ha dicho que la tensión del vapor saturado es una función determinada de la temperatura. En realidad depende también de la forma de la superficie del líquido sobre la cual se halla el vapor. Es verdad que esta dependencia es muy insignificante y solamente cuando las dimensiones del cuerpo son pequeñas (por ejemplo, pequeñas gotas de líquido) puede desempeñar un papel considerable.

Es fácil determinar el carácter y la magnitud de esta dependencia examinando de nuevo la elevación (o la depresión) capilar y suponer que el espacio del recipiente y del tubo por encima del líquido está lleno de vapor saturado. Como la presión del gas disminuye con la altura, está claro que sobre el líquido elevado será menor que sobre la superficie plana del recipiente, y sobre el líquido que ha descendido, será mayor. Confrontando esto con la forma del menisco del tubo de ambos casos, se llega a la conclusión de que la tensión del vapor saturado sobre la superficie cóncava del líquido es menor que sobre la superficie plana, y sobre la superficie convexa, mayor. Nótese la semejanza de estos razonamientos con la deducción de la ley de Raoult del § 81.

Si h es la altura de la elevación capilar, el decremento de la presión del vapor saturado será $\Delta p = \rho_{vap.}\, gh$. De otro lado, en el párrafo anterior se ha visto que $h = 2\alpha/\rho_l\, rg$, donde ρ_l es la densidad del líquido y r, el radio de la esfera de la cual forma parte el menisco. De esta manera se obtiene que

$$\Delta p = \frac{2\alpha}{r}\,\frac{\rho_{vap.}}{\rho_l}.$$

La disminución de la tensión del vapor saturado sobre una superficie cóncava produce el fenómeno denominado *condensación capilar*: depositación del líquido sobre un cuerpo poroso a partir del vapor que, en las condiciones habituales no es saturado. Si el líquido moja el cuerpo dado, en los poros, que son una especie de finísimos capilares, se forman meniscos cóncavos de líquido, para los cuales el vapor, ya a una presión relativamente pequeña, puede resultar sobresaturado. Si la superficie del líquido es convexa, la misma fórmula obtenida para Δp determina el exceso de tensión del vapor con respecto a la tensión sobre la superficie plana. Se ve que la tensión del vapor saturado sobre una gota de líquido será tanto mayor cuanto menor sea el radio de la gota.

Supongamos que el vapor contiene gran cantidad de gotas de líquido de distintas dimensiones. Puede ocurrir que con respecto a las gotas grandes, el vapor esté ya sobresaturado, mientras que con respecto a las gotas pequeñas no esté aún saturado. Entonces, el líquido, que se evapora de las gotas menores, se condensará en las mayores. Parece que las gotas grandes «se tragan» a las pequeñas.

§ 99. Naturaleza de los fenómenos de recalentamiento y subenfriamiento

La consecuencia más importante de la dependencia de la tensión del vapor saturado respecto de las dimensiones de la gota consiste en que esta dependencia explica el fenómeno de sobresaturación del vapor, que es la conservación del estado gaseoso cuando la sustancia debería haber pasado ya al estado líquido.

El vapor sobresaturado que se halla sobre la superficie del líquido, está claro que se condensa inmediatamente. Si el vapor no está en contacto con el líquido, se dificulta la condensación debido a que ésta debe empezar con la formación de pequeñas gotas en el vapor. Pero el vapor sobresaturado con respecto a la superficie plana del líquido, puede resultar no saturado con respecto a estas gotitas. Entonces, estas gotitas serán inestables y después de su formación se evaporarán de nuevo. Sólo si en el vapor casualmente llega a formarse una gota de líquido suficientemente grande, de manera que el vapor esté sobresaturado con respecto a la misma, esta gota no desaparecerá y el vapor continuará condensándose en la misma: la gota desempeñará la función *de germen* de la nueva fase. En el vapor completamente puro, la espontánea formación de estos gérmenes se produce sólo a costa de fluctuaciones térmicas casuales, fenómeno muy poco probable, hablando en general. Este será tanto menos probable, cuanto mayor sea el radio «crítico» de la gota, necesario para su estabilidad. A medida que aumenta el grado de sobresaturación, disminuye la magnitud del radio «crítico» y se facilita la formación de gérmenes. Cuando esta magnitud adquiere valores del orden de las dimensiones moleculares, de hecho, la formación de gérmenes especiales es innecesaria y la ulterior sobresaturación del vapor será imposible.

La condensación del vapor sobresaturado en líquido la facilita la presencia de una superficie sólida mojada por el líquido en cuestión, en contacto con el vapor. Las pequeñas gotas que se posan en dicha superficie se extienden un poco por ella, con lo cual su superficie resulta menos curvada. De resultas de ello, estas gotas se transforman fácilmente en centros de condensación. La condensación sobre una superficie que se moje perfectamente por el líquido considerado, se produce muy fácilmente: en esta superficie se extienden por completo las gotas del líquido.

En las condiciones habituales, el vapor no suele ser completamente puro y la función de los centros de condensación la desempeñan toda clase de pequeñas impurezas que contiene. En este caso su papel consiste en proporcionar superficies sólidas mojables. Por eso, para alcanzar una sobresaturación considerable hay que purificar el vapor eliminando toda clase de impurezas.

La condensación del vapor la facilitan sobremanera las partículas cargadas, iones, que atraen con gran intensidad a las moléculas de vapor, con lo cual se forman rápidamente a su alrededor pequeñísimas gotas, que se transforman en centros de la condensación ulterior. En particular, en este fenómeno se basa el dispositivo denominado *cámara de niebla* o *de Wilson*, que sirve para observar los caminos seguidos por las rápidas partículas atómicas o nucleares ionizadas.

Se han examinado detalladamente las causas de la formación del estado metastable del vapor sobresaturado (subenfriado). En realidad, estas causas tienen un carácter general y con ellas se relacionan el «retraso» y otras transiciones de fase. La formación de una nueva fase en el seno de la vieja debe comenzar con la creación de pequeñísimos núcleos, gérmenes. Así, la transformación del líquido en vapor debe empezar con la aparición de pequeñísimas burbujas de vapor; la solidificación del líquido, con la aparición de gérmenes cristalinos, etc.

Pero la energía superficial complementaria que surge en la superficie límite de estos núcleos, hace que su creación sea desfavorable desde el punto de vista energético, si sus dimensiones no son suficientemente grandes. En este caso parece como si se tratase de dos factores contrarios concurrentes. La formación de una nueva superficie divisoria de dos fases está relacionada con una pérdida de energía superficial; pero la transición de la sustancia a una nueva fase acarrea una ganancia de energía volumétrica. El segundo factor, al aumentar las dimensiones de los núcleos, aumenta a mayor velocidad que el primero y, al fin y al cabo, se transforma en factor proponderante. Se puede decir que la formación de un germen de la nueva fase exige una transición a través de «la barrera de potencial» relacionada con la energía superficial, lo cual es posible solamente para un germen bastante grande.

Hay una transición de fase que, desde este punto de vista, parece una excepción de la regla general, a

saber, la fundición de los cristales. En el calentamiento corriente de los cristales nunca se observa recalentamiento. Esto es debido solamente a que la superficie de todos los cristales se moja perfectamente por el líquido que se forma al fundirse los cristales. Por eso, las gotas de líquido que aparecen en la superficie del cristal, se extienden, así que la tensión superficial no obstaculiza en nada la fusión.

El recalentamiento de los cristales se puede obtener, si se calienta artificialmente el cristal desde dentro, y no desde fuera. Así, por ejemplo, haciendo pasar una corriente eléctrica por una varilla monocristalina de estaño intensamente aireada por fuera, la temperatura del interior de la varilla resultará más elevada que la de la superficie. Con ello se consigue un recalentamiento del interior del cristal de 1° o 2° antes de que empiece la fundición corriente de la superficie.

§ 100. Coloides

En algunos casos, la sustancia que no se disuelve en el líquido en cuestión, se difunde en el mismo en forma de pequeñas partículas que, no obstante, constan de muchas moléculas. La sustancia desmenuzada, o como se dice, *dispersada*, se denomina *fase dispersa*, y el medio en el cual se ha difundido, *fase* o *medio dispersante*. Si las dimensiones de las partículas son del orden de 10^{-4}—10^{-2} cm, la mezcla se denomina *suspensión* o *emulsión*, según sean sólidas o líquidas las partículas; así, por ejemplo, la leche es una emulsión de grasa en agua.

Si las partículas son todavía menores, de unos 10^{-7}—10^{-5} cm (10 — 10^{3} Å), la mezcla se denomina *coloide, solución coloidal* o *sol*. En estas mezclas no es tan característico el número de moléculas que componen las partículas de la fase dispersa, como las dimensiones precisamente, de las mismas partículas. Así, en el coloide de oro en agua, cada paticula, de dimensiones de 100—500 Å, contiene millones de átomos de oro, mientras que en las soluciones de sustancias tan complejas como las albúminas, cada partícula del coloide puede contener una sola molécula. La fase dispersante puede ser tanto líquida como gaseosa. En el aire, por ejemplo, los coloides (*aerosoles*) pueden ser los humos y las nieblas. Pero los más importantes son los coloides con fase dispersante líquida, y sobre todo cuando esta fase es el agua (*hidrosoles*). Así, la mayoría de las sustancias que inter-

vienen en la formación de los organismos vegetales y animales, se hallan en éstos en forma de soluciones coloidales líquidas.

Las sustancias más distintas pueden formar soles: muchos compuestos orgánicos macromoleculares, o sea, de elevado peso molecular (albúminas, almidón, gelatina, etc.), los ácidos silícicos, el hidróxido de aluminio y otros. También se pueden obtener soles de metales, por ejemplo, de oro en agua.

Debido al alto grado de desmenuzamiento de la fase dispersa, la superficie total de sus partículas es muy grande; por eso, los fenómenos de superficie desempeñan un papel definitivo en la determinación de las propiedades de los coloides.

Por la tendencia de la tensión superficial de disminuir la superficie divisoria, las partículas de la fase dispersa tienden a unirse y precipitarse formando una masa densa. A esta tendencia se oponen las fuerzas de repulsión eléctrica: en el coloide, las partículas de la fase dispersa siempre están cargadas de electricidad, con la particularidad de que todas las partículas son cargas del mismo signo (que puede ser tanto positivo, como negativo). Ya sólo esta circunstancia impide la adhesión y precipitación de las partículas.

En las partículas coloidales la carga surge por la disociación electrolítica de las moléculas, o por la adsorción de iones del líquido circundante. Al añadir al coloide un electrólito cualquiera, los iones de este electrólito pueden compensar la carga de las partículas coloidales y hacerlas neutrales eléctricamente. Esto causa una precipitación, o sea la denominada *coagulación*[1] del coloide. La coagulación de los coloides también puede ocurrir por otras causas, por ejemplo, por calentamiento.

Por la estabilidad, los coloides se dividen en dos grupos. Unos coloides son estados estables de la sustancia y con dificultad se precipitan. A este grupo de coloides, denominados *liófilos*, pertenecen los hidrósoles de las albúminas, de la gelatina, de los ácidos cilícicos, etc. Al coagularse el coloide liófilo, frecuentemente se transforma en una masa gelatinosa denominada *gel*. Además de sustancia de la fase dispersada, en el gel hay también considerable cantidad de disolvente: agua. El gel es una especie de red irregular de

[1] En español también se denomina «gelación, gelificación, floculación» e incluso «pectización» y «coagelificación» (N. del T.)

partículas de sustancia disuelta en la cual hay moléculas del disolvente. Una particularidad característica de la transformación del sol liófilo en gel, es su reversibilidad: el gel, en condiciones adecuadas y después de haber embebido bastante cantidad de disolvente, de nuevo puede transformarse en sol. Los coloides del otro grupo, por el contrario, son estados metastables de la sustancia y fácilmente se precipitan. A este grupo de coloides, denominados *liófobos*, pertenecen, por ejemplo, los coloides de metales en agua. La coagulación de los coloides liófobos se produce con un precipitado denso y es un proceso irreversible: el gel precipitado ya no es tan fácil de volverlo al estado de coloide.

Capítulo XIII

SÓLIDOS

§ 101. Tracción

El trabajo realizado sobre un líquido (o gas) depende solamente de la variación del volumen, y no de la variación de la forma del recipiente en que se halla. Los líquidos se resisten a cambiar de volumen, pero no a variar de forma. Con esta propiedad está relacionado estrechamente el conocido *principio* (*ley*) *de Pascal*, característico para los líquidos, según el cual, la presión del líquido es la misma en todas las direcciones: si se comprime, digamos, un líquido con un émbolo, la misma presión transmitirá el líquido a todas las paredes del recipiente. En este caso, cualquier fuerza de la presión que se ejerce sobre el líquido y que éste transmite al recipiente, será siempre perpendicular a la superficie de la pared: en las condiciones de equilibrio no puede haber una fuerza tangente a la superficie, ya que no hay ninguna resistencia al cambio de forma del líquido que pueda equilibrarla.

Sin embargo, los sólidos se resisten tanto a la variación de volumen, como de forma; se resisten a cualquier *deformación*. Se deberá efectuar un trabajo incluso cuando se quiera variar solamente la forma del sólido, sin variar el volumen. Se puede decir que la energía interna del cuerpo depende no sólo del volumen, sino también de la forma. A ello se debe el que para los sólidos no sea justo el principio de Pascal. La presión transmitida por un sólido es distinta en diferentes direcciones. Las presiones que surgen en el cuerpo al deformarlo, se denominan *tensiones elásticas*. A diferencia de la presión del líquido, la fuerza de las tensiones elásticas del sólido puede tener cualquier dirección con respecto a la superficie sobre la que actúa.

La forma más simple de deformación de un sólido es la deformación por *simple tracción*. Esta surge en una varilla delgada (fig. 1, *a*) con un extremo fijo, si en el otro lleva aplicada una fuerza F que tiende a alargarla. Si la fuerza F va en sentido contrario, se produce la deformación por *simple compresión*. Obsérvese que según el principio de igualdad de la

acción y de la reacción, fijar el extremo de la varilla en una pared equivale a aplicarle al extremo fijo una fuerza igual y de sentido opuesto a la del extremo libre (fig. 1, *b*).

Las tensiones elásticas de la varilla se determinan por la magnitud F/S de la fuerza de tracción por 1 cm² del área S de la sección transversal de la varilla Designemos esta fuerza de tracción por p. Claro está que las tensiones serán iguales a lo largo de toda la

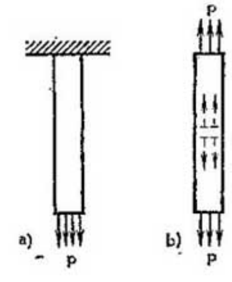


Fig. 1.

varilla. Esto significa que sobre cada elemento de longitud de la varilla actuarán, de parte de los elementos vecinos de la varilla, las mismas fuerzas de tracción p (fig. 1, *b*) Por eso es evidente que cada centímetro de longitud de la varilla se somete a la misma tracción, así que el alargamiento total de la varilla δl será proporcional a la longitud total de la misma. Dicho de otra manera, el alargamiento (unitario o por unidad de longitud)

$$\lambda = \frac{\delta l}{l_0}$$

(donde l_0 es la longitud de la varilla antes de la deformación) es una magnitud independiente de la longitud de la varilla. Está claro que precisamente esta magnitud es el criterio del grado de deformación de cada parte del sólido.

Debido a la gran resistencia de los sólidos, las deformaciones que sufren a causa de las fuerzas exteriores, generalmente no son grandes. Efectivamente, pequeñas son las magnitudes de las variaciones unitarias de las dimensiones (deformaciones unitarias) de los sólidos, y en el caso de la simple tracción, el alargamiento unitario. Se puede decir que estas deformaciones son proporcionales a la magnitud de las

tensiones que las originan y, por consiguiente, a la magnitud de las fuerzas externas aplicadas al cuerpo. Este enunciado se denomina *ley de Hooke*.
Para la simple tracción, la ley de Hooke expresa la proporcionalidad entre el alargamiento unitario λ y la tensión de tracción p. Se ha establecido escribir esta relación de la siguiente manera:

$$\lambda = \frac{p}{E},$$

donde el coeficiente E caracteriza el material del sólido y se denomina *módulo de elasticidad* o *de Young*. El alargamiento unitario λ, evidentemente, será una magnitud sin dimensiones. Por eso, las dimensiones del módulo E coinciden con las de p, es decir, el módulo de Young tiene las dimensiones de la presión. A continuación se dan los valores del módulo de Young (en millones de bares) de algunos materiales:

Iridio	5,2	Cuarzo	0,73
Acero	2,0—2,1	Plomo	0,16
Cobre	1,3	Hielo (a —2° C)	0,03

No obstante, el módulo de Young no caracteriza por completo las propiedades del cuerpo con respecto a la deformación, o sea las denominadas *propiedades elásticas*. Esto ya se ve claramente en el caso de la tracción simple. El caso es que la tracción axial de la varilla está relacionada con la reducción de las dimensiones transversales: al alargarse la varilla, se hace más delgada. El módulo de Young, a la tensión dada, nos permite calcular el alargamiento unitario de la varilla; pero es insuficiente para determinar la contracción (en la tracción).
La contracción específica o coeficiente de contracción es proporcional a la tensión de tracción p y, por consiguiente al alargamiento unitario λ. El cociente entre la contracción específica y el alargamiento unitario es la magnitud característica del material en cuestión y se denomina *coeficiente* o *módulo de Poisson*; designémoslo con la letra σ. De esta manera, la contracción específica (por ejemplo, la reducción unitaria del diámetro de un alambre sometido a tracción) es

$$\sigma\lambda = \frac{\sigma p}{E}.$$

Más adelante se verá que el coeficiente de Poisson no

puede ser mayor de 1/2. Para la mayoría de los materiales su valor es de 0,25 a 0,5. El valor de $\sigma=0$ lo tienen los cuerpos porosos (por ejemplo, el corcho), que no varían las dimensiones transversales en la tracción.

De esta manera tenemos que la elasticidad de un sólido la caracterizan dos magnitudes: E y σ. No obstante hay que subrayar que en los razonamientos anteriores tácitamente se ha sobrentendido que el sólido es isótropo (generalmente se trata de materiales policristalinos), mientras que la deformación de un sólido anisótropo, monocristal, depende no sólo de la disposición de las fuerzas externas con respecto al cuerpo, sino también de la orientación de los ejes cristalográficos en el interior del mismo. Es natural que las propiedades elásticas de los cristales se caractericen por mayor cantidad de magnitudes que las de los cuerpos isótropos. Esta cantidad de magnitudes será tanto mayor, cuanto más inferior sea la simetría del cristal, variando desde 3, en el caso de los cristales cúbicos, hasta 21, en los cristales del sistema triclínico.

El trabajo realizado en la deformación de un cuerpo se acumula en éste en forma *de energía elástica*. Calculemos esta energía para una barra sometida a tracción. El trabajo producido por la fuerza de tracción l al aumentar la longitud de la barra en una magnitud infinitamente pequeña $d(l_0\lambda)=l_0 d\lambda$, y, por lo tanto, el incremento de energía elástica, es

$$dU = Fl_0 d\lambda.$$

Como $F=Sp$ y $p=E\lambda$, colocando estos valores en la ecuación anterior y observando que el producto Sl_0 es el volumen V de la barra, obtenemos que

$$SE\lambda \cdot l_0\, d\lambda = VE\lambda\, d\lambda = VEd\frac{\lambda^2}{2}.$$

De esto se deduce que si el alargamiento unitario de la barra varía desde cero hasta cierta magnitud λ, se efectúa un trabajo de $\frac{1}{2} VE\lambda^2$. En otras palabras, cada unidad de volumen de la barra deformada contiene la siguiente cantidad de energía elástica:

$$U = \frac{E\lambda^2}{2},$$

proporcional al cuadrado de la magnitud de la deformación. Se puede representar también de la siguiente

manera:

$$U = \frac{1}{2} \lambda p = \frac{p^2}{2E}.$$

La tracción simple pertenece a las deformaciones *homogéneas*, es decir, a las deformaciones en que todos los elementos de volumen del cuerpo se deforman de la misma manera. *La flexión* de una varilla fina está relacionada estrechamente con la tracción (o compresión), pero de deformación heterogénea. Es fácil comprender el carácter de esta deformación, si nos representamos una varilla combada formando una circunferencia. Antes de la flexión, la varilla era recta, así que la longitud de todas las «fibras» de un extremo a otro eran iguales. Después de la flexión ya no ocurre lo mismo. La longitud de cada fibra es de $2\pi r$, donde r es el radio de la circunferencia que forma la fibra; pero el radio de la varilla según la circunferencia interna es menor que el correspondiente a la externa. De ello se deduce claramente que mientras la parte interna de la varilla se comprime, la externa se extiende. Como no hay fuerzas laterales aplicadas a la superficie de la varilla, las tensiones elásticas actuarán solamente a lo largo de su longitud. Esto indica que en la flexión, en cada volumen elemental hay compresión o tracción simples, pero distintas para los diferentes elementos: las zonas más cercanas a la parte convexa de la varilla combada, se extienden, y las más cercanas a la parte cóncava, se comprimen.

§ 102. Deformación volumétrica

Las fórmulas de tracción simple son fáciles de generalizar aplicándolas a deformaciones homogéneas cualesquiera.

Sea una barreta en forma de paralelepípedo rectangular que se extiende o comprime por fuerzas que actúan por todos los lados, uniformemente distribuidas por cada una de sus caras (fig. 2). Estas fuerzas crearán en el cuerpo tensiones elásticas que, en el caso general, serán diferentes en las tres direcciones perpendiculares entre sí (según las tres aristas del paralelepípedo). Designémoslas por p_x, p_y, p_z y consideremos que los valores positivos corresponden a los esfuerzos de tracción, y los negativos, a los de compresión. Designemos las variaciones unitarias de las longitudes en estas direcciones (positivas en la tracción y

negativas en la compresión) mediante las letras λ_x, λ_y, λ_z.
Consideremos esta deformación como resultado de tres tracciones simples consecutivas a lo largo de cada uno de los ejes. Así tendremos que en la tracción debida a la tensión p_x, el cuerpo se extenderá a lo largo de la

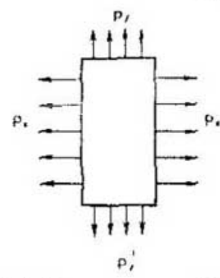


Fig 2.

dirección x y se contraerá en las direcciones transversales y y z, verificándose que

$$\lambda_x = \frac{p_x}{E}, \quad \lambda_y = \lambda_z = -\sigma\lambda_x = -\frac{\sigma p_x}{E}.$$

Sumando las deformaciones correspondientes a las tres tracciones obtenemos las siguientes fórmulas:

$$\lambda_x = \frac{p_x - \sigma(p_y + p_z)}{E}, \quad \lambda_y = \frac{p_y - \sigma(p_x + p_z)}{E},$$

$$\lambda_z = \frac{p_z - \sigma(p_x + p_y)}{E}.$$

Hallamos también a qué es igual la variación del volumen del cuerpo al deformarse. El volumen de un paralelepípedo de aristas de longitud l_x, l_y, l_z es $V = l_x l_y l_z$. En forma logarítmica esta expresión será:

$$\ln V = \ln l_x + \ln l_y + \ln l_z,$$

que diferenciando nos da:

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{\delta l_x}{l_x} + \frac{\delta l_y}{l_y} + \frac{\delta l_z}{l_z}.$$

Los tres términos de esta suma son los alargamientos unitarios según los correspondientes ejes. Por eso,

$$\frac{\delta V}{V} = \lambda_x + \lambda_y + \lambda_z,$$

es decir, la variación unitaria del volumen es igual a la suma de los alargamientos unitarios según tres direcciones perpendiculares entre sí.

Colocando en esta ecuación los valores de λ_x, λ_y, λ_z, hallados arriba, obtenemos que

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{1-2\sigma}{E}(p_x + p_y + p_z).$$

Veamos algunos interesantes casos particulares de deformaciones homogéneas.

Si un cuerpo se somete a iguales esfuerzos de tracción, o de compresión, por todos los lados, es decir, si las tensiones elásticas del mismo son iguales en todas las direcciones ($p_x = p_y = p_z$), serán iguales también las variaciones unitarias de las dimensiones del cuerpo ($\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z \equiv \lambda$). Esta deformación se denomina *tracción* (o compresión) *volumétrica* o *multilateral*. En este caso tenemos que

$$\lambda = \frac{1-2\sigma}{E} p,$$

y la variación unitaria del volumen será

$$\frac{\delta V}{V} = 3\lambda = \frac{p}{K},$$

donde el coeficiente K tiene el siguiente valor

$$K = \frac{E}{3(1-2\sigma)},$$

y se denomina *módulo de compresibilidad*. La magnitud inversa ($1/K$) evidentemente coincidirá con el coeficiente de compresibilidad

$$\varkappa = \frac{1}{V}\left|\frac{dV}{dp}\right|,$$

que hemos estudiado en el § 58. Así tenemos que la fórmula obtenida relaciona la compresibilidad corriente del sólido con su módulo de Young y coeficiente de Poisson.

La energía elástica acumulada en el sólido (por unidad de volumen), en la compresión volumétrica será

$$U = \frac{1}{2}(\lambda_x p_x + \lambda_y p_y + \lambda_z p_z) = \frac{3}{2}\lambda p = \frac{K\lambda^2}{2} = \frac{p^2}{2K}.$$

En todos los cuerpos, la magnitud K debe ser positiva: el volumen del cuerpo aumenta en la tracción y disminuye en la compresión. En el § 70 se ha indicado que los cuerpos de volumen inversamente proporcional a la presión, serían absolutamente inestables,

por lo tanto no pueden existir en la naturaleza. Esto también se ve de la fórmula de la energía elástica acabada de deducir: si $K<0$, esta energía sería negativa, pero como el sistema mecánico tiende a pasar al estado de mínima energía potencial, este cuerpo tendería espontáneamente a deformarse indefinidamente.

Siendo K positivo, tendremos que también $1-2\sigma>0$; por consiguiente

$$\sigma<\frac{1}{2},$$

es decir, el coeficiente de Poisson no puede ser mayor de 1/2.

Veamos también la compresión de una barreta retenida entre paredes laterales tan rígidamente, que se puedan considerar invariables las dimensiones transversales (fig. 3). En este caso se dice que *la compresión es unilateral.*

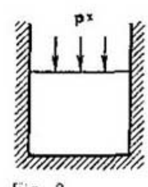


Fig. 3.

Sea la dirección de la compresión según el eje x. Debido a la reacción de las paredes impidiendo la extensión lateral de la barreta, en esta surgen las tensiones transversales p_y y p_z. Sus magnitudes se determinarán de la condición de invariabilidad de las dimensiones de la barreta a lo largo de los ejes y y z $(\lambda_y=\lambda_z=0)$, siendo así que, por razones de simetría es evidente que $p_y=p_z$. Escribiendo

$$\lambda_y=\frac{p_y-\sigma(p_x+p_z)}{E}=\frac{p_y(1-\sigma)-\sigma p_x}{E}=0,$$

hallamos que las tensiones transversales se relacionan con las presiones p_x mediante las igualdades

$$p_y=p_z=\frac{\sigma}{1-\sigma}p_x.$$

La compresión axial de la barreta se determina con la fórmula

$$\lambda_x=\frac{p_x-\sigma(p_y+p_z)}{E}=\frac{1-\sigma-2\sigma^2}{E(1-\sigma)}p_x.$$

§ 103. Deslizamiento

En la compresión volumétrica, la forma del cuerpo permanece semejante a sí misma, cambiando solamente el volumen del cuerpo. También son de gran interés las deformaciones de carácter inverso, en las cuales varía sólo la forma, pero no el volumen del

cuerpo. Estas deformaciones se denominan *de deslizamiento* o *de cortadura*.
La invariabilidad del volumen significa que

$$\frac{\delta V}{V} = \lambda_x + \lambda_y + \lambda_z = 0.$$

De aquí que

$$p_x + p_y + p_z = 0.$$

Colocando $p_y + p_z = -p_x$ en la fórmula

$$\lambda_x = \frac{p_x - \sigma (p_y + p_z)}{E},$$

hallamos que el alargamiento (o acortamiento) unitario a lo largo de una arista cualquiera de la barreta y la tensión que actúa en la misma dirección, se relacionan mediante la fórmula

$$\lambda_x = \frac{1+\sigma}{E} p_x.$$

En esta relación entra la magnitud $E/(1+\sigma)$. Esta magnitud dividida por 2 se denomina *módulo de rigidez* G

$$G = \frac{E}{2(1+\sigma)}.$$

La manera más fácil de efectuar la deformación de deslizamiento es aplicar a la barreta fuerzas tangentes a la superficie de la misma, y no perpendiculares.

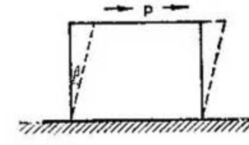


Fig. 4.

Supongamos que la cara inferior de la barreta esté fija e inmóvil, y en la cara superior se aplican fuerzas que actúan en su plano. Las tensiones dirigidas de esta manera se denominan *de deslizamiento, tangenciales* o *de cortadura*. Bajo la acción de estas fuerzas el paralelepípedo se inclina como se indica en la fig. 4. El ángulo de inclinación β, denominado *ángulo de deslizamiento*, siendo pequeñas las deformaciones, que son las que nosotros examinamos, es una magnitud pequeña. Como primera aproximación se

puede considerar que la altura del paralelepípedo no varía; por consiguiente, tampoco varía el volumen, es decir, tenemos realmente la deformación de deslizamiento. Se puede demostrar que el ángulo de deslizamiento β está relacionado con la magnitud p del esfuerzo cortante (fuerza cortante por cm²) mediante la ecuación

$$\beta = \frac{p}{G}.$$

Lo mismo que el módulo de compresibilidad, el de rigidez debe ser una magnitud positiva (sólo en este caso será positiva la energía elástica acumulada por el cuerpo sometido a la deformación de deslizamiento). De esto se deduce que $1+\sigma>0$, es decir, $\sigma>-1$. Considerando la desigualdad $\sigma<1/2$ obtenida en el párrafo anterior, se puede decir que los valores del coeficiente de Poisson para todos los cuerpos deben hallarse entre los límites

$$-1 < \sigma < 1/2.$$

Estas condiciones son las únicas que se desprenden de las exigencias generales de la estabilidad mecánica del sólido. De esta manera se ve que, en principio, podrían existir cuerpos con valor negativo de σ. La barra hecha de esta clase de material debería extenderse en la simple tracción, y no contraerse, como se ha supuesto en el § 101. No obstante, en la naturaleza no se conocen cuerpos de tales propiedades, así que, en realidad, el coeficiente de Poisson varía sólo entre los límites desde O hasta 1/2. En los materiales como la goma, que toleran con más facilidad la variación de la forma que la del volumen, los valores de este coeficiente se aproximan más a 1/2: el módulo de compresibilidad es grande en comparación con el de rigidez.

El deslizamiento examinado de la barra rectangular es una deformación homogénea. Una deformación de deslizamiento puro, pero no homogéneo, es *la torsión* de una barra. Esta se produce, si se fija un extremo de la barra y se tuerce el otro extremo. En este caso, distintas secciones de la barra girarán en diferentes ángulos respecto de la base fija. Como con ello no varía la altura ni el área de la sección de la barra, tampoco variará el volumen.

Es fácil determinar cómo se distribuye la deformación de deslizamiento en la torsión, según el volumen

de la barra. Veamos una barra de sección circular de radio R y supongamos que la base superior gira con respecto a la inferior en cierto ángulo φ (fig. 5). Cada una de las generatrices AB de la superficie cilíndrica de la barra se transformará en una línea inclinada AB'. Como la distancia BB' es igual a $R\varphi$, el pequeño ángulo de deslizamiento β en la superficie de la barra será

$$\beta \approx \operatorname{tg} \beta = \frac{R\varphi}{l},$$

donde l es la longitud de la barra. Razonando de la misma manera para el caso de una superficie cilín-

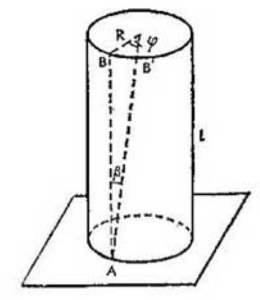


Fig. 5.

drica de radio $r<R$, se halla que sus elementos también están sometidos a un deslizamiento, pero el ángulo es

$$\beta_r = \frac{r\varphi}{l},$$

menor que el ángulo de deslizamiento β en la superficie de la barra. De esta manera, en la torsión, distintos elementos de la viga sufren diferente deslizamiento y éste será tanto menor, cuanto más cerca del eje de la viga se halle el elemento.

A consecuencia de la deformación, en la barra torcida surgen fuerzas elásticas que equilibran las fuerzas exteriores aplicadas. Como los elementos de la barra pueden girar alrededor del eje de la misma, la ecuación de equilibrio, como se sabe de la Mecánica, se reducirá a la igualdad de los momentos de las fuerzas elásticas y de las fuerzas aplicadas. De esto se deduce que la magnitud de la deformación de torsión debe determinarse por el momento de las fuerzas aplica-

das con respecto al eje de la barra, denominado *momento de torsión*. A pequeñas deformaciones (cuando es pequeño el ángulo de deslizamiento β), es justa la ley de Hooke y el ángulo de torsión de la barra es proporcional al momento de torsión.

Para medir el momento de torsión se puede utilizar la relación entre el ángulo de torsión y el momento de torsión. Este método de medición del momento de torsión se utiliza ampliamente en Física, en la denominada *balanza de torsión*. En vez de «barra» se usan generalmente delgados hilos de cuarzo (de 1 a 100 μ de espesor), de gran sensibilidad y solidez. El ángulo de torsión se mide según el desplazamiento del rayo luminoso reflejado de un espejo fijado en el hilo. Con esta balanza se pueden medir momentos extremadamente pequeños. El límite natural de la sensibilidad de la balanza lo determinan solamente las oscilaciones caóticas espontáneas de la misma, que se producen por las inevitables fluctuaciones térmicas (análogas al movimiento browniano). Así, por ejemplo, la amplitud de las oscilaciones de fluctuación de la balanza de torsión con un hilo de cuarzo de 10 cm de longitud y 1 μ de espesor a la temperatuza ambiente, es de unas cuantas fracciones de minuto de ángulo.

§ 104. Plasticidad

Entre las deformaciones de compresión o de tracción y de deslizamiento hay una diferencia esencial que se puede explicar razonando como sigue.

Examinemos un cuerpo cualquiera sometido a un esfuerzo cortante. Sea, por ejemplo, un cubo de cualquier material e introducido en un estuche rígido de forma de paralelepipedo truncado y de igual volumen. Debido al deslizamiento, el cuerpo poseerá cierta reserva de energía elástica.

Es fácil ver que la disposición de los átomos del cubo deformado no es ventajosa desde el punto de vista energético. En otras palabras, esta disposición no responde al equilibrio estable (para la forma considerada del cuerpo). Efectivamente, supongamos que el estuche está lleno de la misma sustancia que la del cubo, pero fundida. Después de enfriarla se obtendrá un cuerpo para el cual la forma del estuche será la natural, y la del cubo, no lo será. A la nueva disposición de los átomos le corresponderá, evidentemente,

una menor energía, ya que no habrá energía de deslizamiento.
Se ve que la deformación de deslizamiento, en realidad, es inestable, ya que dentro de los mismos límites en que se halla el cuerpo deformado, se pueden distribuir los átomos de manera que la energía del cuerpo sea menor.
Está claro que esta conclusión se refiere solamente al deslizamiento y no a la compresión volumétrica. En la compresión, la causa de la aparición de la energía elástica es la variación del volumen del cuerpo, y por eso no se puede eliminar con ningún desplazamiento de los átomos en el interior del mismo volumen.
Si en la deformación (deslizamiento) del cuerpo se produjese un cambio de disposición de los átomos en el mismo que eliminara la energía elástica, al retirarle las cargas externas, el cuerpo conservaría la deformación sin adquirir el aspecto primitivo. Estas deformaciones que se conservan después de cesar la acción de las fuerzas exteriores, se denominan *deformaciones plásticas*.
Resulta que si las tensiones no son muy grandes, no se producen deformaciones plásticas. Al cesar la acción de las fuerzas exteriores, desaparece la deformación. Precisamente estas deformaciones se denominan *elásticas*, y todo lo dicho en los párrafos anteriores de este capítulo se refiere solamente a estas deformaciones.
Cada cuerpo posee una magnitud determinada de transición de la tensión, a partir de la cual en el cuerpo se produce la deformación plástica. Esta magnitud se denomina *límite de elasticidad* o *límite elástico*. A tensiones menores que ésta, al cesar la acción de la carga, el cuerpo recobra el estado inicial; a mayores tensiones, al cesar la carga, en el cuerpo se conservan deformaciones plásticas permanentes.
El valor del límite de elasticidad no depende solamente de la sustancia del cuerpo. Varía intensamente según el modo de preparar la probeta, de la elaboración preliminar, de que lleve impurezas, etc. Por ejemplo, el límite de elasticidad de los monocristales de aluminio es solamente de 4 kgf/cm^2, y el del aluminio comercial, de 1000 kgf/cm^2. El límite de elasticidad del acero al carbono con tratamiento térmico llega a ser de 6500 kgf/cm^2.
El límite de elasticidad es muy pequeño en comparación con el módulo de rigidez. Por eso, la magnitud

límite de la deformación pasada la cual se produce la plasticidad, es muy pequeña. Por ejemplo, el módulo de rigidez del aluminio es igual a $2,5\cdot10^5$ kgf/cm². Esto indica, por ejemplo, que los monocristales de aluminio son elásticos solamente hasta las deformaciones unitarias $\lambda=4/(2,5\cdot10^5)\sim10^{-5}$. El acero es elástico hasta $\lambda\sim10^{-2}$.

La propia deformación plástica influye en la magnitud del límite de elasticidad del cuerpo: si se somete al cuerpo a una deformación plástica, el límite de elasticidad se eleva. Este fenómeno se denomina *endurecimiento*. Así, por ejemplo, el límite de elasticidad del monocristal de cinc es tan insignificante, que se puede doblar fácilmente con los dedos; pero desdoblarlo ya es difícil, porque el límite de elasticidad se ha elevado debido al doblamiento. En el fenómeno de endurecimiento se basa, en particular, la variación de las propiedades del metal al elaborarlo en frío, elaboración que consiste en la deformación plástica del metal por uno u otro método.

Gracias al endurecimiento, el cuerpo solicitado por tensiones superiores al límite de elasticidad, no se rompe. Sufrirá una deformación plástica que aumentará hasta que las variaciones originadas por ella no igualen al límite de elasticidad con la tensión causada por las fuerzas exteriores. Se puede decir que el límite de elasticidad será igual a la tensión que ha originado la última deformación plástica del cuerpo.

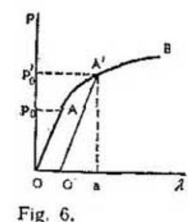


Fig. 6.

En la fig. 6 se representa esquemáticamente la dependencia entre la tensión p que actúa en el cuerpo, y la magnitud de la deformación λ. Si la tensión es menor que la correspondiente al límite de elasticidad, p_0, la deformación será elástica y se subordinará, con mayor o menor exactitud, a la ley de Hooke, según la cual λ es proporcional a p. Esta dependencia viene representada en el dibujo por el segmento de recta OA.

Cuando la tensión supera el valor de p_0, en el cuerpo aparece una deformación plástica y la dependencia entre λ y p, al aumentar la tensión, se representa mediante la curva AB. Supongamos que, alcanzado cierto punto A' de esta curva, se empiece a disminuir p. El vapor $p=p'_0$ correspondiente al punto A', es al mismo tiempo el límite de elasticidad del cuerpo alcanzado durante el endurecimiento al aumentar la carga. Por eso, al disminuir p, no se producirá una nueva deformación plástica y se seguirá la recta $A'O'$ paralelamente al segmento AO de la línea OB. Cuan-

do la tensión sea igual a cero, se conservará determinada deformación $\lambda_{pl.}$, que es la deformación plástica. La deformación total en el punto A' se puede representar como la suma de las partes plástica, $\lambda_{pl.} = OO'$, y elástica, $\lambda_{el} = O'a$.

Si de nuevo se aumenta la tensión, hasta alcanzar el valor p_0', se seguirá la misma recta $O'A'$. Al sobrepasar el umbral p_0', nos trasladamos de la recta $O'A'$ a la curva $A'B$ y se aumenta la deformación plástica. En este caso se eleva de nuevo el límite de elasticidad. No obstante, con el aumento de la deformación plástica no crece indefinidamente el límite de elasticidad. Hay cierto valor máximo del límite de elasticidad que no puede ser superado. Se denomina *límite de fluencia, límite aparente de elasticidad* o *punto de fluencia*. Bajo la acción de una tensión igual al límite de fluencia, el cuerpo aumentará indefinidamente la deformación, fluirá como un líquido. Así, por ejemplo, aplicando grandes presiones a un metal, se le puede hacer fluir a chorro a través de un orificio del cilindro de una prensa hidráulica.

Evidentemente, en ninguna clase de deformaciones (excepto la de compresión volumétrica, claro está), pueden surgir tensiones superiores al límite de fluencia.

Se sobrentiende que el límite de fluencia no siempre se puede alcanzar, ya que el cuerpo se puede romper mucho antes. Para observar la fluidez es conveniente utilizar tales deformaciones como la compresión unilateral o la torsión. Por el contrario, la simple tracción acarrea fácilmente la rotura (ruptura) del cuerpo. En la rotura influyen altamente las pequeñísimas grietas, frecuentemente microscópicas. Estas grietas pueden estar tanto en la superficie, como en el interior del cuerpo, por ejemplo, entre los granos de un cuerpo policristalino. Estas grietas actúan como palancas que crean una gran concentración de las fuerzas externas aplicadas al cuerpo: las tensiones elásticas junto al vértice agudo de una grieta, alcanzan fácilmente valores lo suficientemente grandes para la rotura ulterior de los enlaces atómicos y prolongación de la grieta, que al fin y al cabo conduce a la rotura total del cuerpo. La importancia del estado de la superficie del cuerpo en la rotura, se ve claramente en el experimento con los cristales de la sal de roca: si se sumerge el cristal en el agua, la sal de la superficie se disuelve, con la particularidad de que las grietas de la superficie se alisan y la sal de roca sumergida es con-

siderablemente más difícil de romper que los cristales que se hallan en el aire.

La deformación plástica cerca de los vértices de las grietas puede suavizar estos vértices, con lo cual, en cierto grado, evita la concentración de las tensiones elásticas junto a los mismos. En este sentido, la plasticidad desempeña un papel positivo en la resistencia del cuerpo a la rotura. La importancia de este factor se ve en la dependencia de la fragilidad de los metales respecto de la temperatura. Así, por ejemplo, el acero, que con dificultad se rompe a la temperatura habitual, es muy frágil a temperaturas bajas. Este fenómeno está relacionado en grado considerable con la reducción de la plasticidad al descender la temperatura, de lo cual hablaremos en el § 106.

§ 105. Defectos en los cristales

Ya el propio hecho de depender en alto grado las propiedades plásticas de un cuerpo del tratamiento, de las impurezas, etc., indica la estrecha relación de estas propiedades con las peculiaridades de la estructura cristalina de los cuerpos reales, peculiaridades que diferencian los cristales reales de los ideales.

Se dice que las alteraciones de la estructura cristalina ideal son *defectos* de los cristales. El tipo más simple de defectos (que se puede denominar puntual), consiste en la falta de un átomo en el nudo de la red (hueco), en la sustitución del átomo («regular» o «correspondiente» del nudo por otro extraño (átomo de impureza), en la introducción de un átomo de más en el espacio entre los nudos (átomo intersticial), etc. La alteración de la regularidad de la estructura de la red se extiende a pequeñas distancias, del orden de unas cuantas distancias nodales, alrededor del punto considerado.

No obstante, en las propiedades mecánicas de los sólidos tienen mayor importancia otra clase de defectos, que se pueden denominar lineales, ya que la alteración de la regularidad de la estructura de la red cristalina se concentra alrededor de ciertas líneas. Estos defectos se denominan *dislocaciones*.

La dislocación representada en la fig. 7 se puede considerar como un defecto de la red originado por haber en ella un semiplano cristalino de más entre dos planos (caras o capas de átomos) «regulares». La línea de dislocación, que en el caso considerado se denomina

línea de dislocación de borde, es una recta perpendicular al plano del dibujo, señalada en el mismo con el signo ⊥; la capa de átomos «de más» se halla situada sobre este signo. Esta dislocación se puede considerar también como resultado del deslizamiento de la

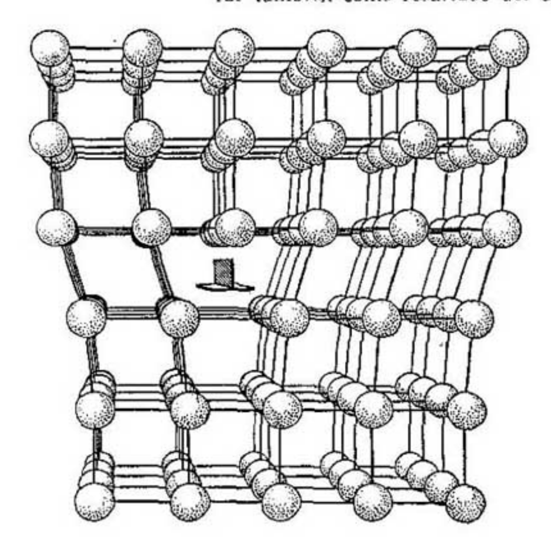


Fig. 7.

parte superior del cristal, representado esquemáticamente en la fig. 8, *a*, en la magnitud de una distancia nodal (fig. 8, *b*).

Otro tipo de dislocación se puede concebir claramente como resultado de «cortar» la red según un semiplano y deslizar después las dos partes de ambos lados del corte una al encuentro de la otra y a una distancia de un intervalo de fila paralelamente al borde del corte. Esta dislocación se denomina *dislocación en espiral* (V. la línea de trazos de la fig. 9). En esta dislocación, los planos cristalinos de la red se transforman en superficies helicoidales (a manera de una escalera de caracol sin peldaños).

En la dislocación de borde, la dirección del deslizamiento es perpendicular a la línea de dislocación, y en la dislocación en espiral, paralela a la misma. Entre estos dos casos extremos puede haber cualquier caso intermedio. No es obligatorio que las líneas de dislo-

cación sean rectas; pueden ser curvas, incluso formar lazos.

Hay distintos métodos para observar directamente la dislocación. Por ejemplo, en los cristales transparentes se consigue observar creando soluciones sólidas sobre-

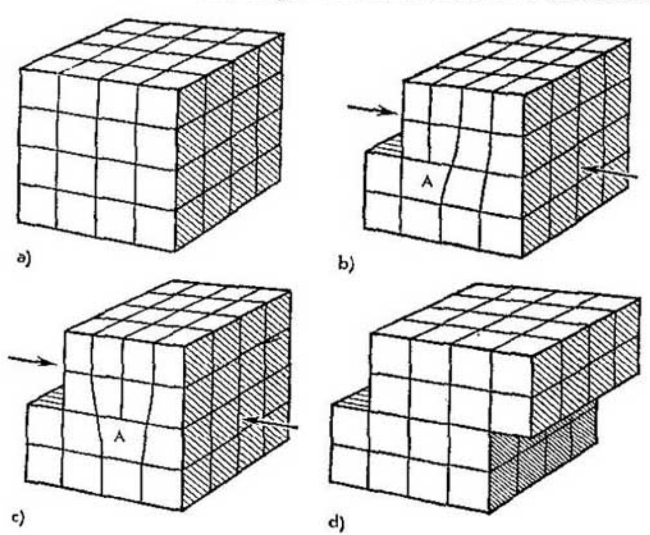


Fig. 8.

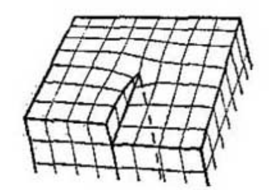


Fig. 9.

saturadas de determinadas sustancias. Los átomos de la mezcla tienden a precipitarse en forma de partículas coloidales y el crecimiento de estas partículas se produce predominantemente en los lugares en que se ha alterado la estructura fundamental de la red y, por consiguiente, las partículas coloidales de la mezcla se concentran a lo largo de las líneas de disloca-

ción haciéndolas visibles. Otro método se basa en morder químicamente la superficie del cristal con reactivos especiales. La superficie se destruye más fácilmente en los lugares en que se ha alterado la estructura del cristal. Esto acarrea la formación de hoyos

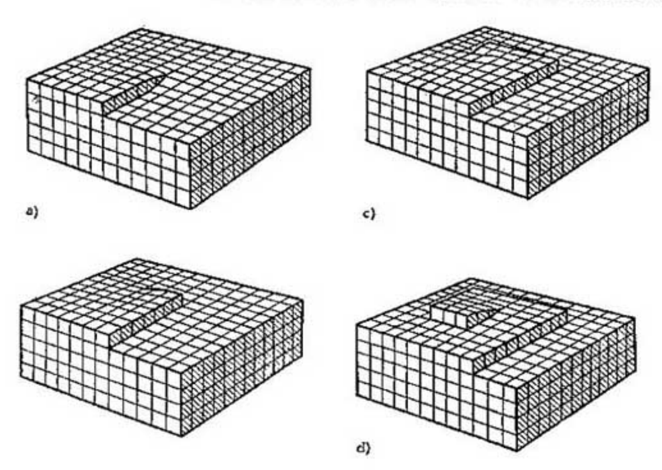


Fig. 10.

visibles en los puntos donde las líneas de dislocación salen a la superficie del cristal.

Las dislocaciones en espiral frecuentemente desempeñan un papel determinante en el crecimiento de los cristales a partir de la fase líquida o del vapor sobresaturado.

En el § 99 se ha explicado de qué manera el surgimiento de una nueva fase en el seno de la vieja debe empezarse con la formación de núcleos cristalinos. Una cosa análoga debería ocurrir en el crecimiento del cristal. La creación de una nueva capa de átomos en una superficie regular ideal del cristal no puede empezar simplemente depositándose sobre ella distintos átomos: estos átomos con vecinos solamente por un lado, se hallarían en condiciones energéticas muy desfavorables y no se mantendrían en la superficie. El núcleo o centro de cristalización estable de la nueva capa de átomos sobre la superficie del cristal debe contener ya bastante átomos; pero el surgimiento casual de un núcleo de éstos ocurre muy raras veces. Si a la superficie del cristal sale el extremo de una

dislocación en espiral, se tendrá en esta superficie un peldaño ya preparado (de altura igual al espesor de una capa atómica), al cual pueden adherirse fácilmente nuevos átomos, y con ello no habrá necesidad de que surjan nuevos núcleos. La velocidad de adhesión de los nuevos átomos es aproximadamente igual a todo lo largo del borde del peldaño. Esto conduce a que el cristal crezca en espiral, como se indica esquemáticamente en los dibujos sucesivos de la fig. 10, *a—d*. En este caso siempre se conserva un peldaño libre en la superficie del cristal y su crecimiento puede continuarse indefinidamente. La velocidad de este crecimiento es inmensamente mayor que la del proceso de formación de un núcleo de cristalización.

§ 106. Naturaleza de la plasticidad

En la superficie de una probeta monocristalina sometida a la deformación plástica de deslizamiento, frecuentemente se puede observar un sistema de líneas paralelas. Estas líneas son las huellas de intersección de la superficie del cuerpo con *los planos de deslizamiento*, según los cuales unas partes del cristal, consideradas como un todo, resbalan con respecto a las partes vecinas. De esta manera tenemos que la deformación plástica posee un carácter heterogéneo: en el deslizamiento tienen lugar grandes desplazamientos solamente según planos relativamente alejados entre sí, mientras que las partes del cristal que se hallan entre estos planos, casi no se deforman. En la fig. 11 se representa el esquema de deformación de un cuerpo efectuada con estos deslizamientos.

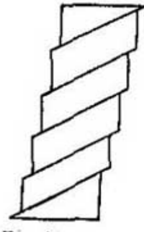


Fig. 11.

La disposición de los planos de deslizamiento está relacionada con la estructura de la red cristalina. En cualquier cristal, el deslizamiento se produce generalmente según determinados planos reticulares. Por ejemplo, en el cristal de NaCl, es el plano (110), en los cristales metálicos de la red cúbica de caras centradas, son los planos (111).

¿Cuál es el mecanismo de resbalamiento de una parte del cristal con respecto a la otra? Si se efectuase al mismo tiempo por todo el plano de deslizamiento, se necesitarían tensiones muy grandes. El paso de una disposición equilibrada de átomos a otra (digamos, de la representada en la fig. 8, *a*, a la de la fig. 8, *d*) debe efectuarse mediante una gran deformación elástica, en la cual los desplazamientos relativos (en

la región cercana al plano de deslizamiento) lleguen a ser del orden de la magnitud $\lambda \sim 1$. Para ello se necesitarían tensiones del orden de la magnitud del módulo de rigidez G.

De hecho, el límite de elasticidad de los cuerpos reales es habitualmente $10^2 - 10^4$ veces menor que su respectivo módulo de rigidez, es decir, para efectuar el deslizamiento se necesitan esfuerzos relativamente pequeños. Esto se explica por que en realidad, el deslizamiento se efectúa a costa del desplazamiento de las dislocaciones de los cristales.

El esquema más simple de este mecanismo se representa en las posiciones sucesivas de la fig. 8, $a - d$. Si en el cristal hay una dislocación de borde, que pase por el punto A perpendicular a la cara anterior del cristal, como resultado del desplazamiento por el plano de deslizamiento desde el borde izquierdo al derecho del cuerpo, se produce el deslizamiento de la parte superior del cristal con respecto a la inferior en una distancia nodal de la red. El desplazamiento de la dislocación está relacionado solamente con una relativamente pequeña reestructuración de la red que atañe solo a los átomos que se hallan cerca de una línea. Este proceso se puede ilustrar comparándolo con el desplazamiento de los pliegues de una alfombra: el pliegue se desplaza con mayor facilidad que toda la alfombra, pero al desplazar el pliegue de un extremo a otro de la alfombra, se produce cierto deslizamiento de toda ella.

Así tenemos que la plasticidad de un sólido está relacionada con la presencia de dislocaciones en el mismo y con la posibilidad de desplazarse libremente estas dislocaciones. No obstante, este desplazamiento puede frenarse con diferentes obstáculos, por ejemplo, mediante los átomos de impurezas disueltos en la red o las pequeñísimas inclusiones sólidas que hay en el cuerpo. Las dislocaciones se frenan también al cruzarse entre sí, lo mismo que al cruzarse con los límites de los granos, en el caso de un cuerpo policristalino. Al mismo tiempo, la interacción de las dislocaciones entre sí y con otros defectos, conduce a que surjan nuevas dislocaciones. Estos procesos son muy esenciales, ya que son los que mantienen el desarrollo de la deformación plástica. En caso contrario la deformación cesaría en cuanto se «hubiesen utilizado» todas las dislocaciones del cuerpo.

El número de dislocaciones del cuerpo se caracteriza por su densidad, es decir, por el número de líneas de

dislocación que atraviesan la unidad de superficie en el interior del cuerpo. Este número puede ser muy diferente, variando desde $10^2 - 10^3$ cm^{-2} en los monocristales más puros, hasta $10^{11} - 10^{12}$ cm^{-2} en los metales muy deformados (tratados en frío)

De lo dicho se desprende claramente que los menos resistentes, es decir, los de menor límite de elasticidad, serán los monocristales puros, cuya densidad de líneas de dislocación es relativamente pequeña, de modo que las dislocaciones prácticamente no se estorban en su movimiento. El endurecimiento del material se puede conseguir disolviendo en el mismo impurezas o precipitando sólidas inclusiones microscrópicas, disminuyendo las dimensiones de los granos. Por ejemplo, la solidez del hierro aumenta, en distintas clases de aceros, disolviendo en el mismo átomos de carbono o precipitando en el proceso de solidificación inclusiones microscópicas de carburo de hierro. La propia deformación plástica destruye la red cristalina aumentando la cantidad de defectos en los cristales y, con ello, obstaculizando el desplazamiento ulterior de las dislocaciones. En ello está la naturaleza del fenómeno de endurecimiento en la deformación, incluida la naturaleza del endurecimiento de los metales mediante el tratamiento en frío.

No obstante, el endurecimiento conseguido con la deformación plástica, no se conserva indefinidamente. El estado más estable del cuerpo no es el del cristal destruido, sino el del cristal ideal, que es el estado más equilibrado del sólido. Por eso, con los cristales destruidos se produce el fenómeno de *recristalización*. Los defectos estructurales «se enmiendan», los granos del cuerpo policristalino crecen, los mayores a costa de los menores, con lo cual se obtiene un agregado más perfecto y menos sólido. La recristalización será tanto más rápida, cuanto más elevada sea la temperatura. Se produce a mayor intensidad a temperaturas relativamente elevadas, sobre todo a temperaturas no muy distantes del punto de fusión (en particular, en el recocido de los metales). A bajas temperaturas, cesa prácticamente la recristalización. Debido a la recristalización, el endurecimiento se liquida poco a poco, y si el cuerpo se halla sometido a una carga constante, fluye lentamente.

La temperatura también influye intensamente en el desplazamiento de las dislocaciones. Como este movimiento está relacionado con el vencimiento de las barreras de potencial por parte de los átomos (en su

redistribución cerca de las líneas de dislocación); éste representará un proceso del tipo de activación (compárese lo dicho en el § 91) y por eso, el descenso de la temperatura lo detiene rápidamente, con lo cual disminuye la plasticidad del cuerpo.

Los métodos arriba descritos para elevar la solidez del material se basan en la creación de dificultades al movimiento de las dislocaciones. También se puede conseguir mediante un método de endurecimiento opuesto: creando un monocristal absolutamente sin dislocaciones.

En principio, un cristal de esta clase debe poseer el máximo límite posible de elasticidad: la deformación plástica se podría efectuar solamente mediante resbalamientos simultáneos por todas las superficies de los planos, con lo cual, como ya se ha indicado, exigiría la aplicación de enormes tensiones.

A este ideal se aproximan *los filamentos* o cristales filiformes cuyo espesor es de micras. Los filamentos se obtienen tanto de los metales como de sustancias no metálicas y por distintos métodos, por ejemplo, precipitando los vapores de metales puros ligeramente sobresaturados a las temperaturas correspondientes en un medio gaseoso inerte, precipitando lentamente las sales de las soluciones, etc.

En muchos casos, según parece, el crecimiento de estos cristales se efectúa alrededor de aisladas dislocaciones en espiral, como se ha descrito en el § 105. La dislocación dispuesta a lo largo del eje del filamento, no influye, al someter el hilo a tracción, en las propiedades mecánicas y el cristal se comporta prácticamente como ideal.

Como se deduce claramente de lo expuesto, todas las descritas propiedades de la plasticidad se refieren solamente a los cuerpos cristalinos. Los amorfos, como, por ejemplo, el vidrio, no son capaces de deformarse plásticamente. Estos cuerpos se dice que son *frágiles* o *quebradizos*. Las diferencias, con respecto a los fenómenos elásticos, que tienen lugar en estos cuerpos, se reducen bien a la rotura, bien a la lenta fluencia debida a la acción prolongada de las fuerzas, ya que los cuerpos amorfos son líquidos de gran viscosidad.

§ 107. Rozamiento de sólidos

El resbalamiento se un sólido por la superficie de otro siempre va acompañado de una transformación de la energía cinética del mismo en calor, debido a lo cual

el movimiento del cuerpo va frenándose gradualmente. Desde el punto de vista puramente mecánico, este fenómeno se puede describir como la aparición de cierta fuerza que obstaculiza el movimiento, fuerza denominada *de rozamiento, de fricción* o *de frotamiento*. Desde el punto de vista físico, el rozamiento es el resultado de complejos procesos en las superficies de rozamiento de los cuerpos.

La experiencia demuestra que el rozamiento entre dos sólidos (rozamiento de Coulomb o seco) generalmente se subordina a leyes muy sencillas. Resulta que la fuerza total de rozamiento, F_r, que actúa entre dos cuerpos que se desplazan, es proporcional a la fuerza N con que se comprimen los cuerpos, y no depende del área de la superficie de contacto de los mismos ni de la velocidad del movimiento:

$$F_r = \mu N.$$

La magnitud μ se denomina *coeficiente de rozamiento* y depende solamente de las propiedades de las superficies de rozamiento. Esta ecuación generalmente se cumple en un amplio margen de condiciones experimentales (magnitudes de la carga y velocidades de resbalamiento); pero se observan infracciones de la misma.

El rozamiento depende esencialmente del método de elaboración de las superficies de contacto y de su estado (de la suciedad y del carácter de la misma). Por ejemplo, el coeficiente de rozamiento entre dos superficies metálicas generalmente está entre los límites desde 0,5 hasta 1,5. Estos valores se refieren a las superficies metálicas sometidas a la acción del aire. Estas superficies siempre contienen óxidos, gases adsorbidos, etc., que empeoran las condiciones de contacto. La experiencia enseña que las superficies metálicas completamente limpias, elaboradas calentándolas en el vacío, al resbalar revelan un gran rozamiento, y en algunos casos «se pegan».

Seguramente no existe un mecanismo universal del rozamiento, y su origen es distinto en las superficies de diferente naturaleza y elaboración. Como ilustración, describamos el mecanismo del rozamiento de unos cuantos metales.

La experiencia enseña que las superficies de los metales siempre tienen rugosidades, que son grandes en comparación con las distancias moleculares. Incluso en las superficies mejor elaboradas y pulidas, la profundidad de estas rugosidades es de 100—1000 Å,

y en la práctica de la técnica, las rugosidades de las superficies de contacto son mucho mayores. Al ponerse en contacto los cuerpos, este contacto se efectúa solamente entre «las crestas» de estas rugosidades. Por eso, el área de la superficie real de contacto S_0 puede ser muy pequeña en comparación con el área total, nominal, de contacto S (S_0 llega a ser 10^{-4}—10^{-5} veces menor que S). En los metales plásticos, ya a pequeñas cargas, las «crestas» de las rugosidades se deforman aplastándose hasta tal grado que las presiones reales que actúan sobre ellas, disminuyan hasta alcanzar un límite determinado, p_{lim}. Más abajo de este límite, cesa la deformación. La superficie de contacto S_0 se determina de la condición de $p_{lim} \cdot S_0 = N$ y, por consiguiente, es proporcional a la carga N. En los lugares de contacto real, las fuerzas de cohesión molecular producen una fuerte coherencia de los cuerpos. Con el resbalamiento se producen constantes roturas y formaciones de nuevos lugares de contacto. La fuerza necesaria para romper los contactos es proporcional a las áreas de las superficies de los mismos, S_0, y, por consiguiente, a la carga N.

Hay que distinguir la fuerza de rozamiento que surge en el movimiento, de la fuerza que hay que aplicar en el momento inicial del movimiento para que el cuerpo arranque. Este denominado *rozamiento estático* también es proporcional a la carga, pero su coeficiente es un poco mayor que el correspondiente al del movimiento, aunque no mucho. La diferencia entre ellos llega a ser de un 10—20%.

Hay que tener muy en cuenta que lo dicho se refiere al rozamiento entre superficies *secas* de sólidos. La naturaleza de este rozamiento no tiene nada de común con el rozamiento entre superficies lubricadas, separadas por una capa de líquido. En este último caso, la fuerza de rozamiento se debe a la viscosidad del líquido (un ejemplo simple de esta clase de rozamiento se examinará en el § 119).

Además del rozamiento de deslizamiento o de resbalamiento, está también el que surge al rodar un cuerpo sobre otro, rozamiento de rodadura o de rotación. Sea un cilindro de radio r que se desplaza rodando por un plano. Para vencer la fuerza de rozamiento y mantener un rodamiento uniforme hay que aplicarle una fuerza F. Con respecto a la línea de contacto del cilindro con el plano en el momento dado, esta fuerza producirá un momento K. Si la fuerza está aplicada al eje del cilindro, $K=rF$. El momento K es la medida

de la magnitud del rozamiento de rodadura. La ley a que se somete este momento K es la de ser proporcional a la fuerza N con que se comprime el cuerpo rodante a la superficie de rodadura,

$$K = \gamma N.$$

El coeficiente γ caracteriza los cuerpos en rozamiento, evidentemende, tendrá las dimensiones de longitud.

Capítulo XIV

DIFUSIÓN Y CONDUCCIÓN DEL CALOR

§ 108. Coeficiente de difusión

En los capítulos anteriores se han estudiado principalmente las propiedades de los cuerpos que se hallan en equilibrio térmico. Este capítulo y el siguiente se dedican a los procesos con los cuales se produce el establecimiento de este equilibrio. Estos procesos se denominan *procesos cinéticos*. Por naturaleza, todos estos procesos, como procesos que aproximan al cuerpo hacia el estado de equilibrio, son irreversibles. Si la concentración de cualquier solución es diferente en distintos lugares de la misma, debido al movimiento térmico, las moléculas de la solución se mezclarán con el tiempo: la sustancia disuelta pasará de los lugares de mayor concentración a los de menor concentración hasta que la solución no sea uniforme en todo el volumen. Este proceso se denomina *difusión*.

Para simplificar consideremos que la concentración de la solución (designémosla con la letra c) varía sólo a lo largo de una dirección, que tomaremos como eje x. Llamemos *flujo de difusión* j a la cantidad de sustancia disuelta que pasa por unidad de tiempo a través de una superficie perpendicular al eje x y de área unidad. Consideraremos que esta magnitud es positiva, si el flujo va en el sentido positivo del eje x, y negativa, en el caso contrario. Por otro lado, como la sustancia se traslada de los lugares de mayor concentración a los de menor concentración, el signo del flujo será contrario al de la derivada dc/dx, denominada *gradiente* de concentración: si la concentración aumenta de izquierda a derecha, el flujo va hacia la izquierda, y viceversa. Si $dc/dx=0$, es decir, si la concentración de la solución es constante, no habrá flujo de difusión.

Todas estas propiedades se tienen en cuenta en la siguiente ecuación que relaciona el flujo de difusión con el gradiente de concentración:

$$j = -D\frac{dc}{dx}.$$

Aquí D es una magnitud constante denominada *coeficiente de difusión*. Esta ecuación expresa las propiedades de la difusión de manera fenomenológica, es decir, según las manifestaciones externas. Más abajo (en el § 113) se verá de qué manera se puede llegar a la misma expresión del flujo examinando directamente el mecanismo de la difusión molecular. El flujo j de la fórmula anterior se puede determinar de cualquier manera: como la cantidad en peso de la sustancia disuelta que pasa por la unidad de área; como la cantidad de moléculas de esta sustancia, etc. Pero en estos casos hay que determinar también la concentración c de menera análoga: como cantidad en peso o como número de moléculas de la sustancia disuelta en la unidad de volumen, etc. Entonces, como se ve fácilmente, el coeficiente de difusión no dependerá del modo de determinación del flujo y de la concentración.

Hallemos las dimensiones del coeficiente de difusión. Sea j el número de moléculas de la sustancia disuelta que pasan por segundo a través de 1 cm². Entonces $[j]=\frac{1}{s\cdot cm^2}$. Como se sabe, la concentración es el número de moléculas disueltas en 1 cm³ y sus dimensiones son $[c]=1/cm^3$. Comparando las dimensiones de ambas partes de la igualdad, $j=D\,dc/dx$, hallamos que

$$[D]=\frac{cm^2}{s}.$$

Al hablar de la difusión se ha sobrentendido que tiene lugar en un medio en reposo, de modo que la igualación de la concentración se produce exclusivamente debido al desordenado movimiento térmico de distintas moléculas. Se supone que el líquido o gas no se mezcla debido a acción exterior alguna que lo ponga en movimiento.

No obstante, esta clase de mezcla puede tener lugar en el líquido debido a la fuerza de la gravedad. Si en el agua se vierte con cuidado un líquido más ligero, por ejemplo, alcohol, la mezcla se producirá por difusión; pero si se vierte agua sobre alcohol, el chorro de agua, como líquido más pesado, descenderá , y el de alcohol subirá.

De esta manera se tiene que bajo la acción del campo de las fuerzas de gravedad, se puede producir la uniformidad de la composición del medio, conjuntamente con el movimiento del mismo. Este fenómeno se

denomina *convección*. La convección acarrea una igualación de concentración con mayor rapidez que la difusión.

§ 109. Conductibilidad térmica

El proceso *de conducción del calor* es análogo al de difusión. Si en distintos lugares de un cuerpo la temperatura es diferente, se produce un flujo de calor desde los lugares más calientes a los menos calientes, que continúa hasta que la temperatura no se equilibre en todo el cuerpo. Aquí también se tiene que el mecanismo del proceso está relacionado con el desordenado movimiento térmico de las moléculas: las moléculas de los lugares más calientes del cuerpo, al chocar en su movimiento con las moléculas vecinas de los lugares menos calientes, les transmiten parte de su energía.
Lo mismo que en la difusión, aqui se sobrentiende que la conducción del calor se efectúa en un medio en reposo. En particular se supone que en el medio no hay ninguna diferencia de presión que puede producir movimiento alguno en el medio.
Supongamos que la temperatura T del medio varía solamente a lo largo de una dirección cualquiera, que de nuevo tomaremos como eje de las x. El flujo de calor q se determinará como la cantidad de calor que pasa por unidad de tiempo a través de la unidad de superficie perpendicular al eje x. De manera análoga a la difusión, la relación del flujo de calor con el gradiente de temperatura $\frac{dT}{dx}$ viene expresada mediante la ecuación:

$$q = -\varkappa \frac{dT}{dx}.$$

Y aquí el signo menos es debido a que el sentido del flujo de calor es contrario al del aumento de la temperatura: el calor se propaga hacia el lugar de menor temperatura. El coeficiente $\varkappa$ se denomina *conductibilidad térmica.*
Si la cantidad de calor se mide en ergios, el flujo de calor se medirá en erg/cm^2. s. Por eso, las dimensiones de la conductibilidad térmica son

$$[\varkappa] = \frac{\text{ergio}}{\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{grad}} = \frac{\text{g}\cdot\text{cm}}{\text{s}^3\cdot\text{grad}}.$$

La conductibiladad térmica determina la velocidad de transmisión de calor de los lugares más calientes

a los menos calientes. Pero la variación de la temperatura del cuerpo es igual al calor adquirido dividido por la capacidad calorífica. Por eso, la velocidad de nivelación de la temperatura de distintos lugares del cuerpo viene determinada por la conductibilidad térmica dividida por la capacidad calorífica de la unidad de volumen del cuerpo, es decir,

$$\chi = \frac{\varkappa}{\rho C_p},$$

donde ρ es la densidad y C_p, la capacidad calorífica de la unidad de masa del cuerpo (a presión constante, ya que la conducción del calor se considera en estas condiciones precisamente). Esta magnitud se denomina *difusividad térmica o termodifusividad*. Es fácil ver que sus dimensiones son

$$[\chi] = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}},$$

que coinciden con las dimensiones del coeficiente de difusión. Esto es natural: si se dividen las dos partes de la ecuación $q = -\varkappa \frac{dT}{dx}$ por ρC_p, la relación $q/\rho C_p$ de la izquierda de la igualdad se puede considerar el «flujo de temperatura», es decir, la misma magnitud cuyo gradiente está en la parte derecha de la igualdad. Así tenemos que el coeficiente χ es una especie de coeficiente de difusión de la temperatura.

Como en la difusión, el campo de gravedad puede ocasionar una mezcla con corrientes de convección del líquido (o gas) irregularmente calentado. Esto ocurre al calentar el líquido por abajo (o al enfriarlo por arriba): las capas inferiores, más calientes y, por lo tanto, menos densas, se elevan y en su lugar descienden corrientes menos calientes de líquido. El equilibrio de la temperatura mediante la convección se produce, evidentemente, con mayor rapidez que mediante la conducción del calor.

A continuación se dan como ejemplo los valores de la conductibilidad térmica de varios líquidos y sólidos a la temperatura habitual. Estos valores se dan en unidades J/cm·s·grad (en otras palabras, el flujo térmico se determina como la energía en julios transportada por segundo a través de 1 cm²):

Agua	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	Plomo	0,35
Benceno	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	Hierro	0,75
Vidrio	4—$8 \cdot 10^{-3}$	Cobre	3,8
Ebonita	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	Plata	4,2

Llama la atención la gran conductibilidad térmica de los metales. La causa reside en que en los metales, a diferencia de los demás cuerpos, el calor se transmite por el movimiento térmico de los electrones libres y no de los átomos. La gran efectividad de la conducción electrónica del calor se debe a las grandes velocidades de los electrones, del orden de 10^8 cm/s, es dicir, mucho mayores que las velocidades térmicas corrientes de los átomos y moléculas (10^4—10^5 cm/s).

§ 110. Resistencia térmica

La simple relación arriba indicada entre el flujo de calor y el gradiente de temperatura da la posibilidad de resolver diferentes problemas relacionados con el fenómeno de conducción del calor.

Sea una capa de sustancia de espesor d entre dos planos paralelos de área S. Supongamos que estos planos límites se mantienen a diferentes temperaturas T_1 y T_2 y sea $T_1 > T_2$. Generalizando, la conductibilidad térmica de la sustancia depende de la temperatura. No obstante, consideraremos que la diferencia de las temperaturas T_1 y T_2 no es muy grande, por lo tanto se puede despreciar la variación de la conductibilidad según el espesor de la capa y considerar constante la magnitud $\varkappa$.

Supongamos que el eje de las x va dirigido según el espesor de la capa, hallándose en el plano T_1 el origen de las x. En la capa evidentemente se establecerá una distribución de la temperatura en la que ésta dependerá solamente de x. En este caso, a través de la capa de la sustancia se propagará un flujo de calor desde el plano T_1 hacia el plano T_2. Hallemos la relación entre este flujo y la diferencia de temperaturas que lo origina, $T_1 - T_2$.

El flujo total de calor Q que pasa por segundo a través de toda la capa (paralela a los planos límites), es igual al producto qS, siendo q el flujo por unidad de superficie y S el área total de la capa. Teniendo en cuenta la relación entre q y el gradiente de temperatura, se obtendrá

$$Q = -\varkappa S \frac{dT}{dx}.$$

Está claro que el flujo Q de calor no dependerá de x. Efectivamente, en el trayecto a través de la capa, el calor no se consume ni aumenta debido a fuentes exteriores; por consiguiente, la cantidad total de calor

por segundo que atraviesa una superficie cualquiera que comprenda toda la capa, debe ser la misma. Por eso, de la ecuación anterior se desprende que

$$T = -\frac{Q}{\varkappa S}x + \text{const},$$

es decir, la temperatura varía según el espesor de la capa linealmente. Cuando $x=0$, es decir, en uno de los planos límites, debe cumplirse la igualdad $T=T_1$, de donde hallamos que const$=T_1$, o sea,

$$T = T_1 - x\frac{Q}{\varkappa S}.$$

En el otro plano límite ($x=d$) debe cumplirse la igualdad $T=T_2$, es decir,

$$T_2 = T_1 - \frac{Q}{\varkappa S}d.$$

De donde

$$Q = \frac{\varkappa S}{d}(T_1 - T_2).$$

Esta fórmula determina la relación buscada entre el flujo Q de calor y la diferencia de temperatura en los límites de la capa.

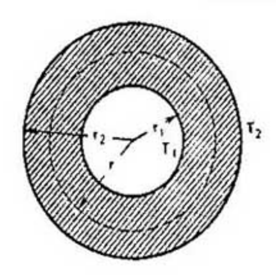


Fig. 1.

Sea ahora una capa de sustancia limitada por dos esferas concéntricas, de radios r_1 y r_2 respectivamente, mantenidas a las temperaturas T_1 y T_2. La fig. 1 representa la sección ecuatorial de la capa. La temperatura de cada punto del interior de la capa dependerá, evidentemente, sólo de la distancia r hasta el centro de la esfera.

Como la única coordenada de que depende la temperatura en este caso es r, el flujo de calor q se desplazará

según el radio y será

$$q = -\varkappa \frac{dT}{dr}.$$

El flujo total de calor a través de la superficie esférica de radio r concéntrica a ambas esferas y situada entre ellas, es

$$Q = 4\pi r^2 q = -4\pi\varkappa r^2 \frac{dT}{dr},$$

de donde

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{Q}{4\pi\varkappa r^2}.$$

Por las mismas razones que en el caso anterior, el flujo total de calor a través de cualquier superficie cerrada que abarque la esfera interior, debe ser la misma, ya que Q no depende de r. De la ecuación anterior hallamos que

$$T = \frac{Q}{4\pi\varkappa r} + \text{const}.$$

La constante de integración se determina por la condición $T = T_1$ cuando $r = r_1$, de modo que

$$T = T_1 + \frac{Q}{4\pi\varkappa}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_1}\right).$$

Por último, de la condición $T = T_2$ cuando $r = r_2$, se obtiene la siguiente relación entre el flujo total de calor y la diferencia de temperatura en los límites de la capa:

$$Q = \frac{(T_1 - T_2)\cdot 4\pi\varkappa}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}}.$$

En particular, si $r_2 = \infty$, es decir, si alrededor de la superficie esférica de radio r_1 hay un medio infinito (en cuyo caso T_2 es la temperatura en el infinito), la expresión del flujo de calor adquiere el siguiente aspecto:

$$Q = 4\pi\varkappa r_1 (T_1 - T_2).$$

La relación entre la diferencia de temperatura en los límites del cuerpo y el flujo total de calor, se denomina *resistencia térmica* del cuerpo. De las fórmulas obtenidas se ve que la resistencia de la capa plana es igual a

$$\frac{d}{\varkappa S},$$

y de la capa esférica,

$$\frac{1}{4\pi\varkappa}\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right).$$

Resultados completamente análogos se obtendrán, evidentemente, en la difusión que se realiza en una solución limitada por dos planos o por dos superficies esféricas, en los cuales se mantienen determinadas concentraciones. En este caso, en lugar de la temperatura de las fórmulas anteriores, hay que escribir la concentración; en vez del flujo de calor, el de difusión, y en lugar de $\varkappa$, el coeficiente de difusión D.

Apliquemos las fórmulas obtenidas en la determinación de la velocidad de fusión. Sea un trozo de hielo sumergido en el agua a la temperatura T_1 superior a 0° C. Como el equilibrio del hielo con el agua (a la presión atmosférica) se puede conseguir solamente a una temperatura completamente determinada, $T_0 = 0°$ C, la capa de agua en contacto directo con el hielo tendrá esta temperatura. A medida que nos alejemos del hielo, la temperatura del agua se elevará acercándose al valor considerado de T_1. El flujo de calor se desplazará desde el agua hacia el hielo. Al alcanzar el hielo, éste lo absorbe como el calor de fusión necesario para transformar el hielo en agua. Así, por ejemplo, si el trozo de hielo es de forma esférica de radio r_0, en la unidad de tiempo adquirirá del agua circundante (que se considera un medio infinito), la cantidad de calor

$$Q = 4\pi\varkappa r_0 (T_1 - T_0).$$

Dividiendo esta magnitud por el calor latente (específico) de fusión, se halla la cantidad de hielo que se funde por unidad de tiempo. De esta manera, la velocidad de fusión viene determinada por el proceso de transmisión de calor al agua que circunda al hielo. De manera análoga, la velocidad de disolución de un solido en un líquido viene determinada por la velocidad de difusión de la sustancia soluta en el solvente. Junto a la superficie del cuerpo se formará inmediatamente una delgada capa de solución saturada. La ulterior disolución se efectuará a medida que se difunda la sustancia disuelta de esta capa en el líquido circundante. Así, por ejemplo, si el cuerpo a disolver tiene la forma de esfera de radio r_0, la cantidad total de sustancia disuelta de la esfera, J, en el solvente por unidad de tiempo será

$$J = 4\pi D r_0 c_0.$$

Aquí c_0 es la concentración de la solución saturada, mientras que la concentración del líquido lejos de la esfera se supone igual a cero.

Mediante los procesos de difusión y conducción del calor también se determina la velocidad de evaporación de una gota de líquido situada en un gas ajeno, en el aire. La gota está rodeada de una capa contigua de vapor saturado, de la cual se difunde la sustancia lentamente en el aire circundante. Además, es importante el proceso de transmisión del calor desde el aire hacia la gota.

Los ejemplos examinados son característicos en el sentido de que la velocidad de las transiciones de fase en las condiciones de régimen estacionario, generalmente viene determinada por los procesos de difusión y de conducción del calor.

§ 111. Tiempo de igualación

Si la concentración de una solución es distinta en diferentes lugares, debido a la difusión, como ya se sabe, la composición de la solución se iguala con el tiempo. Determinemos el orden de la magnitud de este tiempo t necesario para igualar la concentración. Esto se puede hacer partiendo de las dimensiones de las magnitudes de las cuales puede depender el tiempo. Ante todo estará claro que el tiempo t no puede depender de las magnitudes de las propias concentraciones de la solución. Efectivamente, si todas las concentraciones varían en un número determinado de veces, en las mismas veces variará la velocidad de difusión del flujo que iguala las concentraciones, mientras que el tiempo de igualación, por consiguiente, sigue siendo el mismo.

Las únicas magnitudes físicas de las cuales puede depender el tiempo t de igualación por difusión, son el coeficiente de difusión D en el medio considerado y las dimensiones de la región del medio en la cual las concentraciones son diferentes. Designemos por L el orden de la magnitud de estas dimensiones (lineales). Las dimensiones de las magnitudes D y L son: $[D]=$ $=\text{cm}^2/\text{s}$, $[L]=\text{cm}$. De estas dimensiones, evidentemente, sólo se puede formar una combinación que tenga las dimensiones de tiempo: L^2/D. Este debe ser el orden de la magnitud del tiempo t:

$$t \sim \frac{L^2}{D}.$$

De esta manera tenemos que el tiempo de igualación de las concentraciones en una región de dimensiones L es proporcional al cuadrado de estas dimensiones e inversamente proporcional al coeficiente de difusión. Esta cuestión se puede invertir planteándola de la siguiente manera. Supongamos que en determinado momento inicial, cierta cantidad de soluto se concentra en una pequeña región del solvente. Con el tiempo, debido a la difusión, esta concentración de soluto se «disipará» distribuyéndose por todo el volumen del solvente. ¿Cuál será la distancia media L a que logrará extenderse la sustancia disuelta en el intervalo de tiempo t? En otras palabras, se quiere determinar la distancia en función del tiempo y no el tiempo en función de la distancia. Está claro que la respuesta a esta pregunta se dará por aquella fórmula, que es necesario presentar ahora en la forma $L \sim \sqrt{Dt}$. De esta manera tenemos que en el tiempo t, la sustancia que se difunde se propaga a una distancia proporcional a $\sqrt{t}$.

Esta relación se puede considerar también desde otro punto de vista o aspecto. Sea una molécula cualquiera de la sustancia disuelta en una solución. Como otra molécula cualquiera se hallará en desordenado movimiento térmico. Se puede plantear la cuestión de cuál es el orden de magnitud de la distancia a que esta molécula logra alejarse en el tiempo t del punto en que se hallaba al principio. En otras palabras, ¿a qué es igual la distancia media en línea recta entre las posiciones inicial y final de la molécula que se desplaza, en el intervalo t de tiempo? En lugar de tener en cuenta una molécula, supongamos que hay una gran cantidad de moléculas a pequeñas distancias entre sí. Entonces, como se ha visto, debido a la difusión, estas moléculas se dispersarán con el tiempo en todas las direcciones como término medio a una distancia $L \sim \sqrt{Dt}$. Es evidente que esta distancia L es al mismo tiempo la distancia media a que, en el tiempo t, logra alejarse cada molécula de su posición inicial.

Este resultado no sólo se refiere a las moléculas de la sustancia disuelta, sino también a cualesquiera partículas en suspensión en un líquido y en movimiento browniano.

Aquí se ha estado hablando todo el tiempo de la difusión, pero lo mismo se puede decir de la conducción del calor. En el § 109 se ha visto que en la propagación

del calor, la función del coeficiente de difusión la desempeña la difusividad térmica χ. Por eso, para el tiempo t de igualación de la temperatura en un cuerpo de magnitudes lineales L, tenemos que

$$t \sim \frac{L^2}{\chi} \sim \frac{L^2 \rho C_p}{\varkappa}.$$

Esta relación también se puede invertir, como se ha hecho arriba para el caso de la difusión. En relación con ello veamos la siguiente cuestión. Supongamos que sobre la superficie de un cuerpo se crean artificialmente oscilaciones de la temperatura con determinada frecuencia ω. Estas oscilaciones penetrarán en el cuerpo creando la denominada *onda de temperatura*. No obstante, la amplitud de oscilación de la temperatura se extinguirá a medida que penetre en el cuerpo, con lo cual surge la pregunta de a qué profundidad L penetra la oscilación. El intervalo de tiempo característico de este fenómeno es el período de oscilación, es decir, la magnitud inversa de la frecuencia. Colocando $1/\omega$ en lugar del tiempo t en la relación que enlaza la distancia de propagación del calor con el tiempo, se obtiene

$$L \sim \sqrt{\frac{\chi}{\omega}},$$

con lo cual se resuelve la cuestión planteada.

§ 112. Recorrido libre

Al pasar al estudio de la conducción del calor y de la difusión en los gases, hay que detenerse primeramente en el carácter de la interacción de las moléculas del gas y estudiarlo más minuciosamente que hasta ahora se ha hecho.

La interacción de las moléculas de un gas se reduce a los choques entre sí. La mayor parte del tiempo, las moléculas se hallan relativamente alejadas entre sí, se desplazan sin obstáculos y prácticamente no interaccionan. Las moleculas interaccionan solamente durante pequeños intervalos de tiempo, en los choques entre sí. Esto distingue al gas del líquido, en el cual las moléculas se hallan en continua interacción y no se puede hablar ya de «colisiones» individuales.

Las moléculas chocan de la manera más distinta. Estrictamente hablando, las moléculas que pasan a pequeña distancia entre sí, varían las velocidades; por eso, el concepto de «colisión» o «choque» no posee

un sentido cabal. Para determinar mejor este concepto, se entenderá por colisión solamente los casos en que las moléculas pasen tan cerca una de otra, que la interacción varía sensiblemente el movimiento, es decir, las velocidades varían sensiblemente en magnitud y en dirección.

Las colisiones de las moléculas de un gas son completamente desordenadas. Por eso, el camino recorrido por la molécula entre dos colisiones consecutivas puede ser muy distinto. No obstante, se puede introducir el concepto de cierta magnitud media del recorrido de las moléculas del gas entre las colisiones. Esta distancia, que simplemente se denomina (*longitud del*) *recorrido libre medio* de las moléculas, es una importante característica de las propiedades cinético-moleculares del gas; designémosla con la letra l. Además de esta magnitud se puede considerar también el tiempo medio τ entre dos colisiones consecutivas. Está claro que el orden de estas magnitudes se expresará mediante la relación

$$\tau \sim \frac{l}{v},$$

donde v es la velocidad media del movimiento térmico de las moléculas.

Sean dos moléculas que chocan, de las cuales una la consideraremos inmóvil. Supongamos que la molécula inmóvil se halla en cierto plano y la móvil atraviesa este plano. Como se ha indicado, se considera colisión sólo cuando las moléculas pasan a tan corta distancia entre sí, que sus movimientos varían sensiblemente. Esto significa que la molécula móvil de nuestro ejemplo sufrirá colisión con la inmóvil, sólo si atraviesa el plano en un lugar dentro de los límites de una pequeña y determinada superficie alrededor de la molécula inmóvil. Esta superficie de «blanco» que debe impactar la molécula, se denomina *sección eficaz* de las colisiones; designémosla con la letra σ.

Como ejemplo determinemos la sección eficaz de las colisiones de las moléculas consideradas como esferas sólidas de radio r_0. La distancia máxima entre los centros de dos esferas a que pueden pasar de manera que se toquen, es igual a $2r_0$. Por eso, el área del «blanco» que debe impactar la molécula para que haya colisión, es un círculo de radio $2r_0$ alrededor del centro de la molécula inmóvil. De esta manera, la sección eficaz de las colisiones en el caso conside-

rado es

$$\sigma = 4\pi r_0^2,$$

es decir, el cuádruplo de la sección transversal de la esfera.

En realidad, como se sabe, las moléculas no son esferas sólidas. No obstante, como la fuerza de interacción de dos moléculas disminuye rápidamente con el aumento de la distancia entre ellas, las colisiones se producen solamente cuando las moléculas casi «se rozan». Por esto, la sección eficaz de las colisiones es del orden de la magnitud del área de la sección transversal de la molécula.

Supongamos que la molécula, en su movimiento, ha recorrido 1 cm. Consideremos, en este caso, que la molécula barre un espacio de 1 cm de longitud y una área de la sección transversal igual a σ; el volumen de este espacio cilíndrico será igual a σ. En su movimiento, la molécula chocará con todas las moléculas que se hallen en el interior de este cilindro. Sea n el número de moléculas por unidad de volumen. La cantidad de moléculas en el volumen σ será $n\sigma$. De esta manera, en el recorrido de 1 cm la molécula sufre $n\sigma$ colisiones. La distancia media entre dos choques, es decir, el recorrido libre será una magnitud del orden

$$l \sim \frac{1}{n\sigma}.$$

De esta expresión se deduce que el recorrido libre depende solamente de la densidad del gas siendo inversamente proporcional a la misma.

No obstante hay que tener en cuenta que este último postulado es justo por cuanto la sección eficaz se considera constante. Debido al rápido aumento de las fuerzas de repulsión al acercarse las moléculas, éstas se comportan generalmente como partículas sólidas elásticas que interaccionan solamente al «tocarse» entre sí. En estas condiciones, la sección eficaz de las colisiones es realmente una magnitud constante, que depende solamente de la clase de molécula que se trate. No obstante, entre las moléculas también actúan fuerzas débiles de atracción cuando se hallan a mayores distancias. Al descender la temperatura, las velocidades de las moléculas del gas disminuyen, con lo cual aumenta el tiempo que dura la colisión de dos moléculas que, en la distancia considerada, pasan una junto a otra. A causa de esta «prolongación» de

la colisión, el movimiento de las moléculas puede variar mucho, aunque pasen a distancias relativamente grandes una de otra. Por eso, al descender la temperatura, la sección eficaz de las colisiones aumenta algo. Así, por ejemplo, la σ del nitrógeno y del oxígeno aumenta aproximadamente un 30% al descender la temperatura desde $+100^\circ$ C hasta -100° C, y la del hidrógeno, un 20%.

Para el aire a 0° C y a la presión atmosférica, $n \approx \approx 3 \cdot 10^{19}$. La sección eficaz $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-15}$ cm², por consiguiente, el recorrido libre de las moléculas es $l \approx \approx 10^{-5}$ cm. La velocidad eficaz o velocidad media cuadrática de las moléculas es $v \approx 5 \cdot 10^4$ cm/s; por consiguiente, el intervalo de tiempo entre las colisiones será $\tau \approx 2 \cdot 10^{-10}$ s.

El recorrido libre aumenta rápidamente al disminuir la presión. Así, por ejemplo, para el aire, a la presión de 1 mm Hg, el recorrido libre es $l \approx 10^{-2}$ cm; a presiones de alto vacío, del orden de 10^{-6} mm Hg, el recorrido libre llega a ser de decenas de metros.

§ 113. Difusión y conducción del calor en los gases

Utilizando el concepto de recorrido libre se puede determinar el orden de la magnitud del coeficiente de difusión y de la conductibilidad térmica de los gases y aclarar el carácter de su dependencia respecto del estado del gas. Empecemos por el coeficiente de difusión.

Veamos una mezcla de dos gases, cuya presión es igual en todas partes, pero la composición varía a lo largo de una dirección determinada, que consideraremos el eje de las x.

Examinemos uno de los gases de la mezcla, el gas 1, y supongamos que n_1 es la cantidad de moléculas por unidad de volumen. Este número es una función de la coordenada x. El flujo de difusión, i, es el excedente del número de moléculas que pasan por segundo según el sentido positivo del eje de las x perpendicularmente y a través de una superficie de área unidad, sobre el número de moléculas que pasan a través de la misma superficie en sentido opuesto.

Según el orden de la magnitud, el número de moléculas que pasan por segundo por una superficie de 1 cm², es igual al producto $n_1 v$, donde v es la velocidad eficaz de las moléculas. En este caso se puede considerar que el número de moléculas que atraviesan esta superficie de izquierda a derecha, viene determinado

por el valor de la densidad n_1 del lugar en que las moléculas han sufrido el último choque, es decir, a la distancia l a la izquierda de la superficie, mientras que para las moléculas que pasan de derecha a izquierda, hay que considerar el valor de n_1 a la distancia l a la derecha de la superficie. Si la coordenada de la propia superficie es x, el flujo de difusión vendrá determinado por la diferencia

$$j \sim vn_1(x-l) - vn_1(x+l).$$

Como el recorrido libre l es una magnitud pequeña, la diferencia $n_1(x-l) - n_1(x+l)$ se puede sustituir por $-l\frac{dn_1}{dx}$. Por consiguiente,

$$j \sim -vl\frac{dn_1}{dx}.$$

Comparando esta expresión con la fórmula $j=-D\frac{dn_1}{dx}$, se ve que el coeficiente de difusión del gas, según el orden de su magnitud, es

$$D \sim vl.$$

El recorrido libre es $l \approx 1/n\sigma$, donde n es el número total de moléculas de ambos gases por unidad de volumen. Por eso se puede expresar D de la siguiente manera

$$D \sim \frac{v}{n\sigma}.$$

Por último, según la ecuación de estado del gas ideal, la densidad del número de moléculas del mismo es $n=p/kT$, de manera que

$$D \sim \frac{vkT}{p\sigma}.$$

De esta manera se tiene que el coeficiente de difusión de un gas es inversamente proporcional a la presión del mismo, a la temperatura dada. Como la velocidad eficaz de las moléculas es proporcional a $\sqrt{T}$, el coeficiente de difusión aumentará con la temperatura proporcionalmente a la magnitud $T^{3/2}$ (si se puede considerar constante la sección de las colisiones).

Con respecto a la deducción expuesta hay que hacer la siguiente observación. Al calcular j se ha razonado como si se tratase de un gas, mientras que en realidad hay una mezcla de dos gases. Por eso no está claro, a las moléculas de qué gas de los dos se refieren las mag-

nitudes σ y v. Como se trata solamente de apreciar el orden de la magnitud del coeficiente de difusión, esto no tiene importancia, si las moléculas de ambos gases son de masas y dimensiones comparables. Si la diferencia entre ellas es grande, esta cuestión puede ser importante. Un análisis más detallado demuestra que en tal caso v ha de representar la mayor velocidad eficaz, es decir, la velocidad de las moléculas de menor masa, y σ, la sección eficaz mayor.

Además de la difusión mutua de gases distintos, puede producirse una difusión mutua de distintos isótopos de una misma sustancia. Como la única diferencia entre las moléculas se reduce a una diferencia relativamente pequeña de las masas, habrá una difusión de las propias moléculas en el mismo gas denominada *autodifusión*. En este caso, la diferencia de masa de las moléculas de hecho desempeña la función de «señal» que permite distinguir unas moléculas de las otras.

El coeficiente de autodifusión del gas se determina de la misma fórmula

$$D \sim vl,$$

en la cual ahora ya no surge ninguna cuestión sobre el sentido de las magnitudes que entran en ella: todas las magnitudes se refieren a las moléculas del único gas que hay.

A continuación se indican como ejemplo los valores de los coeficientes de difusión de ciertas mezclas de gases a la presión atmosférica y a 0 °C (en cm^2/s):

Hidrógeno — oxígeno	0,70
CO_2 — aire	0,14
Vapor de agua — aire	0,23
Autodifusión del N_2 y del O_2	0,18
Autodifusión del CO_2	0,10

La difusión en los gases se produce con mayor rapidez que en los líquidos. Como comparación indiquemos, por ejemplo, que el coeficiente de difusión del azúcar en el agua (a la temperatura ambiente) es sólo de $0{,}3\cdot10^{-5}$ cm^2/s; la del ClNa en el agua, de $1{,}1\cdot10^{-5}$ cm^2/s.

Es interesante comparar la distancia real que recorren las moléculas del gas en su movimiento térmico, con la magnitud del recorrido medio ordenado en la difusión. Así, por ejemplo, las moléculas del aire (a condiciones normales) en 1 s recorren una distancia de unos $5\cdot10^4$ cm; mientras que el recorrido por

difusión en 1 s es una magnitud del orden de

$$\sqrt{Dt} \sim \sqrt{0,2 \cdot 1} \sim 0,5 \text{ cm}.$$

La determinación de la conductibilidad térmica del gas no exige, en realidad, nuevos cálculos. Es suficiente prestar atención a la analogía entre los procesos de conducción del calor y de la difusión señalados en el § 109: la conducción del calor es una «difusión de energía» en la cual la función del coeficiente de difusión, D, la desempeña la conductibilidad χ. En el caso dado, ambos procesos se efectúnan mediante el mismo mecanismo: transporte directo de làs moléculas del gas. Por esto se puede afirmar que, según el orden de la magnitud, la difusividad térmica coincide con el coeficiente de autodifusión del gas, es decir,

$$\chi \sim vl.$$

Sin embargo, la conductibilidad térmica $\varkappa$ se obtiene multiplicando χ por la capacidad calorífica de 1 cm^3 del gas. En este volumen hay n/N_0 moléculas gramo (N_0 es el número de Avogadro); por eso, la capacidad calorífica del mismo es nc/N_0, donde c es el calor molar (aquí, escribir c_p o c_v es indiferente, ya que el orden de estas magnitudes es el mismo). Así tenemos que

$$\varkappa \sim \chi \frac{nc}{N_0} \sim \frac{vl\, nc}{N_0},$$

y colocando $l \sim 1/n\sigma$, se obtiene definitivamente que

$$\varkappa \sim \frac{vc}{\sigma N_0}.$$

El calor molar del gas no depende de la densidad del mismo. Por eso se llega al notable resultado, paradójico a primera vista, de que la conducción del calor del gas sólo depende de la temperatura, y no de la densidad ni de la presión.

La capacidad calorífica del gas depende poco de la temperatura, lo mismo que la sección eficaz. Por eso se puede considerar que la conductibilidad térmica del gas (junto con la velocidad eficaz, v) es proporcional a $\sqrt{T}$. En realidad, la conducción del calor aumenta con una rapidez algo mayor que la temperatura, porque con la elevación de la temperatura generalmente aumenta la capacidad calorífica y disminuye la sección eficaz.

A continuación se exponen, como ejemplo, los valores de las conductibilidades térmicas de varios gases a 0 °C (en J/cm·s·grad):

Cloro	$0{,}72 \cdot 10^{-4}$
CO_2	$1{,}45 \cdot 10^{-4}$
Aire	$2{,}41 \cdot 10^{-4}$
Hidrógeno	$16{,}80 \cdot 10^{-4}$

§ 114. Movilidad

Sea un gas con cierta cantidad de partículas cargadas, iones. Si se introduce este gas en un campo eléctrico, al movimiento térmico caótico de los iones que efectúan éstos con las demás moléculas del gas, se le suma un movimiento ordenado en la dirección del campo. Si los iones fuesen partículas completamente libres, solicitados por el campo aplicado se desplazarían a una velocidad cada vez mayor. Sin embargo, en realidad, los iones se desplazan como partículas libres solamente en los intervalos entre las colisiones con las demás partículas del gas. Al chocar, las partículas se dispersan caóticamente, de manera que los iones pierden la velocidad ordenada, adquirida entre colisión y colisión. Como resultado de ello se establece un movimiento en el cual los iones se desplazarán, como término medio, lentamente en la dirección del campo a una velocidad determinada, proporcional a la intensidad del campo.

El orden de la magnitud de esta velocidad, que designaremos con la letra u, es fácil de valorar de la siguiente manera. Sobre un ion de carga e y masa m situado en un campo eléctrico de intensidad E, actúa una fuerza $F=eE$ que le comunica una aceleración $w=F/m$. Al desplazarse con esta aceleración, durante el tiempo del recorrido libre τ, el ion adquiere una velocidad direccional del orden de $u \sim w\tau$. Suponiendo que $\tau \sim l/v$, donde v es la velocidad del movimiento térmico de los iones, se obtiene que

$$u \sim \frac{Fl}{mv}.$$

La velocidad de arrastre, u, de los iones solicitados por un campo exterior, se ha establecido escribirla de la manera siguiente:

$$u = KF;$$

donde el coeficiente de proporcionalidad, K, entre

la velocidad y la fuerza F que actúa sobre la partícula, se denomina *movilidad del ion*.
Indiquemos, como ejemplo, los valores de las movilidades de algunos iones en los gases a la temperatura de 20 °C a presión atmosférica:

iones H_2^+ en el gas H_2 $8{,}6\cdot 10^{12}$ cm/s·din
iones N_2^+ en el gas N_2 $1{,}7\cdot 10^{12}$ cm/s·din.

Esto significa que, por ejemplo, solicitados por un campo de 1 V/cm, los iones N_2^+ en el nitrógeno son arrastrados a la velocidad de $1{,}7\cdot 10^{12}\cdot 4{,}8\cdot 10^{-10}\cdot\frac{1}{300}=$ $=3$ cm/s.
De la valoración de la velocidad u arriba obtenida se deduce que $K\sim l/mv$. Comparando esta expresión con la del coeficiente de difusión de las mismas partículas (iones) del gas, $D\sim lv$, se ve que $D\sim mv^2K$, y como $mv^2\sim kT$, se tiene que

$$D\sim kTK.$$

Demostremos que este género de relación entre el coeficiente de difusión y la movilidad de las partículas existe y se puede expresar mediante una relación exacta.
Según la distribución de Boltzmann, en estado de equilibrio térmico, la concentración de los iones en el gas situado en un campo eléctrico constante exterior, cuya dirección consideraremos la misma que la del eje de las x, es proporcional a

$$e^{-U(x)/kT},$$

donde $U(x)=-Fx$, es la energía potencial del ion en el campo. Esta energía varía según el volumen del gas, aumentando en el sentido en que actúa el campo. Pero si hay un gradiente de concentración, deberá aparecer un flujo de difusión

$$i=-D\frac{dc}{dx}.$$

Determinemos la concentración c como el número de iones por unidad de volumen del gas escribiéndola de la siguiente forma:

$$c=\text{const}\, e^{\frac{Fx}{kT}}$$

y observando que $\frac{dc}{dx}=\frac{F}{kT}c$, se obtiene que

$$i=-\frac{cDF}{kT}.$$

Pero en el estado estacionario (de equilibrio) no puede haber ningún transporte de sustancia en el gas; lo cual significa que el flujo de difusión, i, dirigido en sentido contrario al campo, lo compensa la corriente de arrastre de iones según el campo. Esta última, evidentemente, será igual a cu-cKF. Igualando las dos expresiones se obtiene que

$$D = kTK.$$

Esta relación entre la movilidad y el coeficiente de difusión (denominada *ecuación de Einstein*), deducida para los gases, en realidad es de carácter general. Se aplica a cualesquiera partículas, en suspensión o disueltas en un gas o líquido, que se desplazan bajo la acción de cualquier campo exterior (campo eléctrico, campo de gravedad).

§ 115. Difusión térmica

Al hablar de la difusión en una mezcla de gases, hasta ahora se ha sobreentendido tácitamente que la temperatura del gas (lo mismo que la presión) es igual en todas partes, así que el manantial de difusión es solamente el gradiente de concentración de la mezcla. En realidad resulta que el gradiente de temperatura también puede originar una difusión. En una mezcla no uniformemente calentada surgen flujos de difusión, incluso si la mezcla es de composición homogénea. La diferencia del movimiento térmico de las moléculas de las distintas componentes de la mezcla (diferencia de las velocidades y secciones eficaces) acarrea que en las moléculas que atraviesan una superficie cualquierra, tanto en el sentido del gradiente de temperatura, como en sentido contrario, estas dos componentes entren en distintas proporciones. El surgimiento de un flujo de difusión debido al gradiente de temperatura se denomina *difusión térmica*. Este fenómeno es muy importante sobre todo en los gases (de lo cual se habla aquí para mayor determinación); pero se presenta también en las mezclas líquidas.

En la difusión térmica, el flujo de difusión, que designaremos por i_T, es proporcional al gradiente de temperatura del gas. Se ha establecido escribirlo de la siguiente manera.

$$i_T = D_T \frac{1}{T} \frac{dT}{dx}.$$

La magnitud D_T se denomina *coeficiente de difusión térmica*. Aquí habría que concretar qué se entiende precisamente por flujo i_T (en oposición a la difusión corriente donde el coeficiente D no depende del modo de determinación del flujo); no obstante no nos detendremos en ello. En oposición al siempre positivo coeficiente de difusión D, el signo del coeficiente de difusión térmica es indeterminado por naturaleza y depende del flujo de la componente de la mezcla en cuestión.

Cuando la concentración de una componente cualquiera de la mezcla tiende a cero, el coeficiente de difusión térmica debe reducirse a cero, ya que en el gas puro, evidentemente, no hay difusión. Así tenemos que el coeficiente de difusión térmica depende considerablemente de la concentración de la mezcla, en contraposición otra vez al coeficiente de la difusión corriente.

Debido a la difusión térmica, en una mezcla gaseosa de composición primitivamente homogénea, surgen diferencias de las concentraciones entre los lugares distintamente calentados. Estas diferencias de las concentraciones, a la vez, producen una difusión corriente que actúa en sentido contrario, es decir, que tiende a nivelar el gradiente de concentración producido. En condiciones estacionarias, si en el gas se mantiene un gradiente constante de temperatura, estos dos procesos opuestos conducen al fin y al cabo al establecimiento de determinado estado estacionario en el cual los dos flujos se compensan. En este estado habrá una diferencia determinada en las composiciones de los extremos «frío» y «caliente» del gas.

Sea el caso más simple, cuando las moléculas de los dos gases de la mezcla se diferencian tanto por la masa, que la velocidad eficaz de las moléculas «pesadas» es pequeña en comparación con la de las moléculas «ligeras». Las moléculas ligeras , al chocar con las pesadas, que se pueden considerar inmóviles, «rebotan» elásticamente. En estas condiciones es suficiente limitarse a examinar el transporte de la difusión de una sólo componente de la mezcla, de la ligera. Sea n_1 el número de moléculas por cm^3 de la componente ligera, y v_1 la velocidad eficaz de las mismas. El flujo de esta componente a lo largo del eje de las x se puede valorar de la diferencia de valores del producto $n_1 v_1$ en los puntos $x - l_1$ y $x + l_1$, donde l_1 es el recorrido de las moléculas. Como en el § 113, esta

diferencia se puede sustituir por

$$-l_1 \frac{d}{dx}(n_1 v_1).$$

De esto se deduce que el transporte de sustancia cesa, es decir, se transforma en estado estacionario, cuando el producto $n_1 v_1$ se hace constante según el volumen del gas. Pero $n_1 = cn$, donde c es la concentración de la componente ligera, y n, el número total de moléculas por unidad de volumen, que es $n = p/kT$. Como la presión total p del gas es la misma en todas partes y la velocidad eficaz v_1 es proporcional a $\sqrt{T}$, la condición de constancia del producto $n_1 v_1$ significa una constancia de la relación $c/\sqrt{T}$. Dicho de otra manera, en el estado estacionario, la concentración de la componente ligera es mayor en los lugares más calientes.

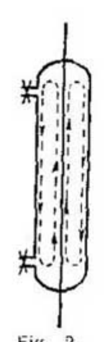


Fig. 2.

Este sentido de variación de la composición tiene lugar en la mayoría de los casos: el gas más ligero generalmente se concentra en la parte «caliente». Esta regla, no obstante, no es general y la masa de las moléculas no es el único factor determinante de la dirección de la difusión térmica.

El fenómeno de difusión térmica se utiliza para separar mezclas gaseosas, en particular, para separar isótopos. El principio de este método está claro de la simple «columna separadora» de difusión térmica representada en la fig. 2. Esta consta de un largo tubo vertical de vidrio con un alambre tirante extendido a lo largo del eje y calentado por una corriente eléctrica. Las paredes del tubo se enfrían. La mezcla caliente del gas se eleva a lo largo del eje, y la fría desciende a lo largo de las paredes. Al mismo tiempo, en dirección radial se produce el proceso de difusión térmica, de cuyo resultado una de las componentes de la mezcla (generalmente la de mayor peso molecular) se difunde preponderantemente hacia la periferia, y la otra, hacia el eje. Arrastradas por las corrientes ascendentes y descendentes, estas componentes se concentran respectivamente en las partes inferior y superior del tubo.

§ 116. Difusión en los sólidos

La difusión puede producirse también en los sólidos, pero en este caso se distingue por la extrema lentitud del proceso. Este fenómeno se puede observar, por ejemplo, soldando oro en el extremo de una varilla

o barra de plomo y manteniéndolo a elevada temperatura, por ejemplo, a 300 °C. A las veinticuatro horas, el oro ya habrá penetrado en el plomo a la distancia de un centímetro.
También hay, claro está, autodifusión en los sólidos: interdifusión de los isótopos de un mismo elemento. Se puede observar con ayuda de los isótopos radiactivos. Por ejemplo, depositando cierta cantidad del isótopo radiactivo de cobre en el extremo de una varilla de cobre y cortándola, pasado cierto tiempo, en varios trozos, por la radiactividad de estos trozos se puede juzgar la cantidad del isótopo difundido.
La lentitud de la difusión en los sólidos es completamente natural y está relacionada con el carácter del movimiento térmico de los átomos de los mismos sólidos. En los gases e incluso en los líquidos, el caótico movimiento térmico de las moléculas comprende una «componente de traslación»: las moléculas se desplazan por el volumen del cuerpo. Sin embargo, en los sólidos, los átomos casi siempre se hallan cerca de determinadas posiciones de equilibrio (nudos de la red) efectuando pequeñas oscilaciones alrededor de ellas. Este movimiento no puede acarrear ningún desplazamiento general de los átomos y, por consiguiente, ninguna difusion. En la difusión solamente pueden tomar parte los átomos que hayan abandonado sus lugares de la red al pasar de un nudo a otro.
Sin embargo, cada átomo del sólido está rodeado de una barrera de potencial. El átomo puede abandonar su puesto sólo en el caso de vencer esta barrera, para lo cual debe poseer suficiente energía. Con análoga situación ya nos hemos encontrado al estudiar la velocidad de las reacciones químicas (§ 91) y se ha visto que el número de moléculas capaces de entrar en reacción, es proporcional a un «factor de activación» de aspecto

$$e^{-E/RT}.$$

El factor de esta clase será proporcional al número de átomos que puedan tomar parte en la difusión y, por consiguiente, al coeficiente de difusión. En este caso, los valores de la energía de activación, E, referidos a un átomo (E/N_0), generalmente están compendidos entre fracciones de electrón — voltio y varios electrón — voltios. Por ejemplo, en la difusión del carbono en el hierro, E es de unos 100 KJ/mol, (es decir, alrededor de 1 eV por átomo); en la autodifusión

del cobre, de unos 200 KJ/mol (alrededor de 2 eV por átomo).

Así tenemos que el coeficiente de difusion en los sólidos aumenta rápidamente con la temperatura. Por ejemplo, el coeficiente de difusión del cinc en el cobre, al elevar la temperatura desde la ambiente hasta 300 °C, aumenta en 10^{14} veces. Uno de los pares de metales de más rápida difusión es el arriba indicado de oro y plomo. El coeficiente de difusión del oro en el plomo a la temperatura ambiente es solamente de $4 \cdot 10^{-10}$ cm²/s, y a 300 °C ya es de $1 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. Estas cifras demuestran al mismo tiempo cuán lentamente transcurre el proceso de difusión en los sólidos.

La aceleración de la difusión al elevar la temperatura es la base del método *del recocido* de los metales: para conseguir una composición homogénea de la aleación, se mantiene largo tiempo a temperatura elevada. Esto mismo se utiliza para hacer desaparecer las tensiones internas del metal.

En las soluciones sólidas del tipo intersticial, los átomos de la sustancia disuelta ocupan los lugares entre los átomos que se hallan en los nudos de la red fundamental. En estas soluciones, la difusión (por ejemplo, del carbono en el hierro) se efectúa pasando simplemente los átomos intersticiales de un intersticio a otro.

En las soluciones sólidas del tipo de sustitución en un cristal ideal, todos los lugares permitidos están ocupados; la difusión en este cristal ideal debería efectuarse mediante un intercambio simultáneo de los lugares de pares de distintos átomos. No obstante, en el cristal real siempre hay lugares no ocupados, huecos (como se ha dicho en el § 105). Estos huecos desempeñan el papel principal en el mecanismo real de la difusión, la cual se efectúa saltando a los huecos los átomos de los vecinos nudos ocupados.

Capítulo XV

VISCOSIDAD

§ 117. Coeficiente de viscosidad

Sea una corriente de líquido (o de gas) de distinta velocidad en los diferentes lugares. Este estado del líquido no es de equilibrio y se producirán procesos que tiendan a igualar la velocidad de la corriente. Estos procesos se denominan *viscosidad o fricción interna*. Análogamente a como en la conducción del calor se produce un flujo que va de las partes más calientes del medio a las menos calientes, en el caso de haber fricción interna, debido al movimiento térmico de las moléculas, se efectúa una transmisión de la impulsión de las zonas más rápidas del flujo a las menos rápidas.

De esta manera, los tres fenómenos, difusión, conducción del calor y viscosidad, poseen un mecanismo análogo. En los tres casos se produce una nivelación de las propiedades del cuerpo, si estas propiedades (composición, temperatura o velocidad de la corriente) eran al principio distintas en diferentes sitios: con ello se efectúa una aproximación al estado de equilibrio térmico. En los tres casos el equilibrio se efectúa mediante el transporte molecular de cierta magnitud desde una parte del cuerpo a otra. En el caso de la difusión hay un transporte de partículas de las distintas componentes de la mezcla; en el caso de la conducción del calor, transporte de energía y en el caso de la viscosidad, transporte de impulsión. Por estas razones, estos tres fenómenos frecuentemente se unen con el nombre de *fenómenos de transporte*.

Supongamos que el líquido fluye en una sola dirección, es decir, el vector de velocidad de la corriente, que designaremos con la letra $\boldsymbol{u}$, posee una dirección y sentido constantes a lo largo de todo el flujo. Supongamos también que la magnitud u de la velocidad varía solamente según una sola dirección, perpendicular a la de la velocidad; elijamos esta dirección como eje de las x; entonces $u=u(x)$.

Análogamente a los flujos de difusión y de calor, se ha introducido el concepto de flujo de la impulsión, que es la impulsión total transferida por segundo en el sentido positivo del eje x a través de una su-

perficie de área unidad y perpendicular al eje de las x. Designemos este flujo con la letra Π. En completa analogía con los demás procesos de transporte, se puede afirmar que el flujo de la impulsión es proporcional al gradiente de la velocidad u de la corriente:

$$\Pi = -\eta \frac{du}{dx}.$$

La magnitud η se denomina *coeficiente de viscosidad* del medio.

Las dimensiones del flujo Π son las de la impulsión divididas por cm^2 y por s, es decir, $[\Pi]=g/cm\cdot s^2$. Las dimensiones de du/dx son de s^{-1}. Por consiguiente,

$$[\eta] = \frac{g}{s\cdot cm}.$$

La unidad de viscosidad (en el sistema CGS) se denomina *poise*.

El coeficiente de viscosidad determina la rapidez de transmisión de la impulsión de un lugar a otro de la corriente, mientras que la velocidad es igual a la impulsión dividida por la masa. Por eso, la rapidez de igualación de la velocidad de la corriente vendrá determinada por la magnitud η/ρ, donde ρ es la densidad, es decir, la masa por unidad de volumen del líquido. La magnitud $\nu=\frac{\eta}{\rho}$ se denomina *viscosidad cinemática*, a diferencia del propio coeficiente η, denominado también por ello *viscosidad dinámica*. Fácilmente se ve que

$$[\nu] = \frac{cm^2}{s},$$

es decir, las dimensiones de ν coinciden con las del coeficiente de difusión y con las de la conductibilidad térmica; la viscosidad cinemática es una especie de coeficiente de difusión de la velocidad.

Supongamos que el líquido fluye hallándose en contacto con una superficie sólida, por ejemplo, el líquido fluye por un tubo en contacto con las paredes. Entre la superficie del sólido y cualquier líquido real (o gas) siempre hay fuerzas de cohesión molecular, que conducen a que la capa del líquido en contacto directo con la pared del sólido, se retenga por completo como «pegada» al mismo. En otras palabras, la velocidad de la corriente se reduce a cero en la pared del sólido. A medida que nos alejamos de la pared ha-

cia el interior del líquido, la velocidad de éste aumenta y, a causa de la viscosidad, se crea un flujo de impulsión en el sentido hacia la pared desde el líquido. Por otro lado, como ya se sabe de la Mecánica, la variación de la impulsión del cuerpo con el tiempo es la fuerza que actúa sobre el mismo. Por eso, la impulsión Π transportada por unidad de tiempo a través de una superficie de área unidad y transmitida al fin y al cabo a la pared (de parte del líquido) es una fuerza de rozamiento que actúa sobre la unidad de superficie de la pared sólida de parte del líquido que fluye junto a la misma.

Con respecto a la simple fórmula indicada más arriba para el flujo Π, hay que hacer la siguiente observación. Aunque entre los fenómenos de difusión, conducción de calor y viscosidad hay la semejanza formal indicada más arriba, también existen entre ellos considerables diferencias debidas a que la concentración y la temperatura son magnitudes escalares, mientras que la velocidad es una magnitud vectorial. Aquí nos limitaremos al caso más simple cuando la velocidad posee en todas partes la misma dirección y sentido; sólo en este caso es justa la fórmula indicada de Π. La imposibilidad de aplicar esta fórmula cuando la velocidad $\boldsymbol{u}$ tiene distinto sentido en diferentes lugares se ve claramente en el ejemplo del líquido que gira uniformemente como un todo junto con el recipiente cilíndrico alrededor del eje de este último. La velocidad angular de las partículas del líquido aumenta con la distancia al eje del recipiente. No obstante no hay ningún flujo de impulsión, es decir, no surge ninguna fuerza de rozamiento en el líquido; la rotación uniforme del líquido como un todo (si no hay rozamiento en la suspensión del recipiente) no altera el equilibrio térmico y podría continuar infinitamente sin igualación de las velocidades.

§ 118. Viscosidad de los gases y de los líquidos

La magnitud del coeficiente de viscosidad de los gases se puede apreciar basándose en que los tres procesos, rozamiento interno, conducción del calor y autodifusión, se efectúan en el gas mediante el mismo mecanismo molecular. En este caso, la magnitud análoga al coeficiente de difusión es la viscosidad cinemática $\nu=\eta/\rho$. Por eso se puede afirmar que, para el gas, las tres magnitudes, ν, χ y D, coinciden según el

orden de magnitud; así tenemos que $\nu \sim vl$. La densidad del gas $\rho = nm$, donde m es la masa de las moléculas y n, el número de las mismas por unidad de volumen; por eso, para el coeficiente de viscosidad $\eta = \rho\nu$ se obtiene la expresión

$$\eta \sim mnvl \sim \frac{mv}{\sigma},$$

donde σ es la sección de las colisiones.

Se ve que el coeficiente de viscosidad, lo mismo que la conductibilidad térmica, no depende de la presión del gas. Como la velocidad eficaz v es proporcional a $\sqrt{T}$, se puede considerar que el coeficiente de viscosidad también es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura. No obstante, esta deducción es justa solamente en el grado en que se puede considerar constante la sección σ de las colisiones. En el § 112 se ha indicado que la sección aumenta algo al disminuir la temperatura. En correspondencia con ello, la viscosidad disminuirá con la temperatura con más rapidez que $\sqrt{T}$.

Hasta qué grado se observan regularmente en los gases los valores aproximados de las magnitudes ν, χ y D, se ve, por ejemplo, de los correspondientes valores para el aire (a 0 °C): la viscosidad cinemática $\nu = 0{,}13$, la difusividad térmica $\chi = 0{,}19$, y el coeficiente de autodifusión del nitrógeno y del oxígeno $D = 0{,}18$.

A continuación se dan los valores de los coeficientes de viscosidad de algunos gases y líquidos (a la temperatura de 20 °C):

Sustancia	η g/s·cm	ν cm²/s	Sustancia	η g/s·cm	ν cm²/s
Hidrógeno	$0{,}88 \cdot 10^{-4}$	0,95	Agua . . .	0,010	0,010
Aire . . .	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	0,150	Mercurio	0,0155	0,0014
Benceno	0,65	0,72	Glicerina	15,0	12,0

Es interesante señalar que siendo la viscosidad dinámica del agua considerablemente mayor que la del aire, con respecto a la viscosidad cinemática ocurre lo contrario.

La viscosidad de los líquidos generalmente disminuye con el aumento de la temperatura; esto es natural, ya que en este caso se facilita el desplazamiento mutuo

de las moléculas. En los líquidos de poca viscosidad, por ejemplo, en el agua, esta disminución de la viscosidad, aunque sensible, no es considerable.

No obstante hay líquidos, principalmente los orgánicos, (por ejemplo, la glicerina), cuya viscosidad disminuye con el aumento de la temperatura muy rápidamente. Así, por ejemplo, al elevar la temperatura 10° (desde 20 °C hasta 30 °C), la viscosidad η del agua disminuye solamente en un 20%, mientras que la de la glicerina, en 2,5 veces. La reducción de la viscosidad de estos líquidos se produce según la ley exponencial, proporcionalmente a un factor de la forma $e^{-E/RT}$ (para la glicerina $E \approx 65000$ J/mol). Como se sabe (comp. con el § 116), esta ley de dependencia de la temperatura significa que el desarrollo del proceso (en el caso considerado, el desplazamiento mutuo de las moléculas del líquido) está relacionado con la necesidad de vencer la barrera de potencial. Al descender la temperatura, el líquido viscoso se condensa con mayor rapidez transformándose en un cuerpo sólido amorfo. En el § 52 ya se ha indicado que la diferencia entre un líquido y un cuerpo sólido amorfo solamente es de carácter cuantitativo. Por ejemplo, la colofonia, a la temperatura ambiente es un sólido, y ya a 50—70 °C se comporta como una sustancia fluida de gran viscosidad, pero mensurable, de 10^{6}—10^{4} poises (como comparación señalemos que la consistencia de la miel o de la melaza corresponde a una viscosidad de unos $5 \cdot 10^{3}$ poises).

Las propiedades mecánicas de esta clase de líquidos como la glicerina y la colofonia son interesantes también en otro sentido (para ser más concretos hablaremos solamente de la colofonia). La diferencia característica del sólido respecto del líquido es la resistencia a la variación de forma (caracterizada por el módulo de rigidez), resistencia que no posee el líquido. Se puede decir que la estructura molecular del líquido «se amolda» inmediatamente a la variación de la forma. En los líquidos típicos, esto se efectúa durante un instante de tiempo del orden de los períodos de las oscilaciones térmicas de las moléculas (10^{-10}—10^{-12} s). En la colofonia líquida, este «amoldamiento» exige mucho más tiempo, y si la acción deformadora varía rápidamente, puede no llegar a producirse el «amoldamiento» (a las temperaturas de 50—70 °C, el tiempo característico de la colofonia es de 10^{-4}—10^{-5} s). Por eso, bajo acciones de rápida variación (producidas, por ejemplo, por

las oscilaciones acústicas), esta sustancia se comportará como un sólido elástico de determinado módulo de rigidez, mientras que bajo acciones de lenta variación, se comportará como un líquido fluido ordinario de viscosidad determinada.

§ 119. Fórmula de Poiseuille

Apliquemos la fórmula $\Pi = -\eta \frac{du}{dj}$ para resolver unos simples problemas relacionados con la corriente de un líquido viscoso.

Empecemos por el cálculo de la fuerza de rozamiento que aparece entre dos planos sólidos paralelos que se desplazan uno con respecto al otro y el espacio entre ellos lo llena un líquido de viscosidad η. Sea u_0 la velocidad de este movimiento y h, la distancia entre los planos (en la fig. 1, el plano inferior está en

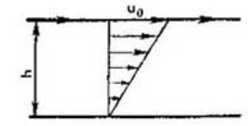


Fig. 1.

reposo y el superior se desplaza a la velocidad u_0). El líquido adyacente a las paredes será arrastrado por éstas, de tal manera que la velocidad de la corriente del líquido junto a las paredes inferior y superior será respectivamente igual a cero y a u_0. En el espacio entre las paredes, la velocidad u variará según la ley lineal

$$u = \frac{u_0}{h} x,$$

donde x es la distancia desde la pared inferior (esta ley se obtiene de la misma manera que en el problema completamente análogo de la conducción del calor en una capa plana, V. el § 110). La fuerza de rozamiento buscada que actúa sobre 1 cm² de superficie de cada uno de los planos y que tiende a frenar el movimiento relativo de los mismos, vendrá dada por la magnitud del flujo de impulsión Π, como se ha explicado en el § 117, y será

$$\Pi = \frac{u_0 \eta}{h},$$

es decir, es proporcional a la velocidad u_0 de los planos e inversamente proporcional a la distancia entre ellos.

Veamos, además, cómo fluye el líquido por un tubo cilíndrico de radio a y longitud L. Las presiones p_1 y p_2 de los extremos del tubo son distintas; por consiguiente, el líquido fluirá por el tubo bajo la acción de la diferencia de presiones $\Delta p = p_2 - p_1$. La velocidad u de la corriente del líquido en todas partes va dirigida según el eje del tubo, y varía de magnitud según la perpendicular al eje (en dirección radial) dependiendo solamente de una coordenada, de la distancia r hasta el eje. Por eso, para de flujo de impulsión transmitido en dirección radial, se puede escribir la expresión

$$\Pi = -\eta \frac{du}{dr}.$$

Examinemos el volumen del líquido limitado, en el interior del tubo, por una superficie cilíndrica coaxial con el tubo y de radio r. El flujo total de la impulsión a través de esta superficie (de área igual a $2\pi rL$) será igual a

$$2\pi rL\Pi = -2\pi rL\eta \frac{du}{dr}.$$

Esta es la fuerza de rozamiento que actúa sobre el volumen considerado del líquido por parte del resto del mismo. Se compensa con la fuerza de la diferencia de las presiones aplicadas a los extremos del tubo, que es igual a $\pi r^2 \Delta p$. Igualando estas fuerzas se obtiene la ecuación

$$\frac{du}{dr} = -\frac{r}{2L\eta}\Delta p,$$

de donde

$$u = -\frac{r^2}{4L\eta}\Delta p + \text{const}.$$

La constante de integración se determina de la condición de ser igual a cero la velocidad en la superficie del tubo, es decir, cuando $r = a$. Definitivamente se obtiene que

$$u = \frac{\Delta p}{4L\eta}(a^2 - r^2).$$

De esta manera, el líquido que fluye por el tubo posee, como habitualmente se dice, un perfil parabólico de

velocidades: la velocidad varía según una ley cuadrática desde cero, en la pared hasta el valor máximo ($u_{máx.}=a^2\Delta p/4L\eta$), en el eje del tubo (fig. 2).

Determinemos la cantidad (masa M) de líquido que sale del tubo por unidad de tiempo. Sea V (r) el volumen del líquido que sale por unidad de tiempo por un cilindro de radio r. Estará claro que la diferencial de esta función será

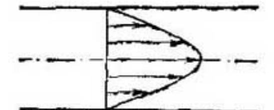


Fig. 2.

$$dV(r)=u(r)\,dS,$$

donde $u(r)$ es la velocidad del líquido a la distancia r del eje, y dS, el área del anillo de radio r y anchura dr. Como $dS=2\pi\,rdr$, tendremos que

$$dV(r)=2\pi ru\,dr=\frac{\pi\Delta p}{2L\eta}(a^2-r^2)\,r\,dr=$$
$$=\frac{\pi\Delta p}{4L\eta}(a^2-r^2)\,d(r^2).$$

De donde

$$V(r)=\frac{\pi\Delta p}{4L\eta}\left(a^2r^2-\frac{r^4}{2}\right)$$

(la constante de integración se considera igual a cero porque debe verificarse que $V(0)=0$). El volumen total del líquido que sale del tubo por segundo es el valor V(r) cuando $r=a$. Multiplicándolo por la densidad ρ del líquido, se halla la masa buscada

$$M=\frac{\pi\Delta p}{8L\nu}a^4.$$

Esta fórmula se denomina *fórmula* (ecuación o ley) *de Poiseuille*. Se ve que la cantidad de líquido que sale del tubo es proporcional a la cuarta potencia del radio del tubo.

En los ejemplos examinados, las corrientes de los líquidos son estacionarias: la velocidad del líquido en cada lugar es constante. Recordemos un ejemplo de movimiento no estacionario.

Supongamos que un disco sumergido en el líquido realiza oscilaciones de torsión en su plano: el líquido, arrastrado por el disco, también realizará un movi-

miento oscilatorio. No obstante, estas oscilaciones se amortiguarán a medida que se alejen del disco, con lo cual surge la pregunta de cuál es el orden de magnitud de la distancia a que se produce un amortiguamiento considerable. Formalmente esta cuestión no se diferencia de la análoga examinada en el § 111 para las oscilaciones térmicas creadas por una lámina de temperatura variable. Sustituyendo en la fórmula del § 111 la difusividad térmica χ por la viscosidad cinemática ν, se obtiene la buscada «profundidad de penetración» L del movimiento oscilatorio del líquido:

$$L \sim \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}.$$

donde ω es la frecuencia de las oscilaciones.

§ 120. Método de semejanza

Hemos examinado los problemas más simples del movimiento del líquido. En los casos más complejos, la solución exacta del problema tropieza generalmente con grandes dificultades matemáticas y, como regla, insuperables. Por ejemplo, no se puede resolver el caso general del problema del movimiento, en el interior de un líquido, de un cuerpo sólido de forma esférica, que al parecer, es muy simple.

Debido a ello, al examinar distintas cuestiones del movimiento del líquido, adquieren gran importancia los métodos simples, basados en consideraciones sobre las dimensiones de las magnitudes físicas de que pueda depender este movimiento.

Examinemos, por ejemplo, el movimiento uniforme de un sólido esférico a través de un líquido, y supongamos que el problema se reduce a determinar la fuerza de resistencia F que sufre la esfera. En lugar de hablar del movimiento del sólido a través del líquido, se puede hablar del flujo del líquido que contornea al sólido inmóvil, problema completamente equivalente. Este planteamiento del problema responde a las observaciones hechas en el túnel aerodinámico sobre cómo contornea la corriente de gas al cuerpo en cuestión.

Las propiedades físicas del líquido que determinan su corriente o el movimiento de cuerpos sólidos extraños en el mismo, se caracterizan solamente por dos magnitudes: densidad ρ y coeficiente de viscosidad η. Además, en el caso considerado, el movimiento

depende también de la velocidad u de la esfera y del radio de la misma, a.
De esta manera, solamente tenemos a nuestra disposición cuatro parámetros con las siguientes dimensiones:

$$[\rho]=\frac{g}{cm^3}, \quad [\eta]=\frac{g}{cm\cdot s}, \quad [u]=\frac{cm}{s}, \quad [a]=cm.$$

Combinémoslos de manera que resulte una magnitud sin dimensiones. Antes que nada la dimensión g se puede excluir solamente de una manera: dividiendo η por ρ, es decir, resultando la relación $\nu=\eta/\rho$ de dimensiones $[\nu]=cm^2/s$. Después, para excluir la dimensión s se divide u por ν: $[u/\nu]=1/cm$. Una magnitud sin dimensiones se obtiene multiplicando la relación u/ν por el radio a. Esta magnitud se designa con el símbolo Re

$$Re=\frac{ua}{\nu}=\frac{\rho ua}{\eta}$$

y se denomina *número de Reynolds.* Esta magnitud es una característica muy importante del movimiento del líquido. Está claro que otra magnitud cualquiera sin dimensiones sólo puede ser una función del número de Reynolds.
Volvamos a la definición de fuerza de resistencia. Esta fuerza tiene las dimensiones de $g\cdot cm/s^2$. Una magnitud de tales dimensiones creada con los mismos parámetros será, por ejemplo, ρu^2a^2. Cualquier otra magnitud de las mismas dimensiones puede representarse solamente como el producto de ρu^2a^2 por cierta función del número de Reynolds, que no tiene dimensiones. Por eso se puede afirmar que la buscada fuerza de resistencia se expresará por una fórmula como

$$F=\rho u^2a^2f(\text{Re}).$$

Está claro que la desconocida función $f(\text{Re})$ no puede determinarse por consideraciones de las dimensiones. Pero mediante estas consideraciones se ha conseguido reducir el problema de determinación de una función de cuatro parámetros (la fuerza F en función de ρ, η, u y a), al problema de determinación de una función solamente, la f (Re). Esta función puede determinarse, por ejemplo, experimentalmente. Midiendo la fuerza de resistencia de una esfera cualquiera en un líquido cualquiera y construyendo con los datos obtenidos un gráfico de la función $f(\text{Re})$, se obtie-

ne la posibilidad de saber la fuerza de resistencia para el movimiento de cualquier esfera en cualquier líquido.

Las razones expuestas son de carácter general y se refieren, claro está, al movimiento estacionario en los líquidos de los cuerpos de forma cualquiera, y no sólo a los esféricos. En este caso se entenderá que la magnitud a del número de Reynolds es una dimensión lineal cualquiera del cuerpo de la forma considerada; así se obtiene la posibilidad de comparar la corriente del líquido que contornea cuerpos geométricamente semejantes que se diferencian sólo por las dimensiones.

Los movimientos que se diferencian por los parámetros ρ, η, u, a, siendo iguales los valores del número de Reynolds, se denominan *semejantes*. En estos casos, el aspecto del movimiento de los líquidos se diferencia solamente en la escala de todas las características: distancias, velocidades, etc.

Aunque por brevedad se ha hablado de los líquidos, todo lo dicho se refiere también a los gases. La única condición que se considera cumplida es que la densidad del medio, líquido o gas, en su movimiento no sufre variación alguna sensible, de modo que se puede considerar constante; en estos casos, el medio en movimiento se denomina *incompresible*. Aunque desde el punto de vista ordinario, el gas es un medio fácilmente compresible, las variaciones de la presión que se producen en el gas en su movimiento, generalmente son insuficientes para variar en algo considerable la densidad del mismo. El gas dejará de comportarse como medio incompresible sólo a velocidades comparables con la del sonido.

§ 121. Ley de Stokes

Tornemos de nuevo a la fuerza de resistencia F de un cuerpo en un líquido o gas en movimiento.

A velocidades suficientemente pequeñas, la fuerza de resistencia es proporcional a la primera potencia de la velocidad. Para obtener esta dependencia de la fórmula

$$F = \rho u^2 a^2 f(\mathrm{Re}),$$

hay que considerar que a pequeñas velocidades, la función f (Re) tiene la forma de f (Re)=const/Re. Entonces se obtiene que

$$F = \mathrm{const}\, \eta a u.$$

Se ve que de la proporcionalidad de la fuerza de resistencia respecto a la velocidad del movimiento, se desprende también la proporcionalidad respecto de las dimensiones lineales del cuerpo (y respecto del coeficiente de viscosidad del líquido).

La determinación del coeficiente de proporcionalidad en esta ley exige cálculos más minuciosos. En el movimiento de una esfera en un líquido resulta que la const$=6\ \pi$, es decir,

$$F = 6\pi\eta a u,$$

donde a es el radio de la esfera (esta ecuación se denomina *ley o fórmula de Stokes*).

Las razones arriba expuestas permiten señalar con mayor exactitud qué se entiende concretamente por la velocidad «suficientemente pequeña», que permite la aplicación de la fórmula de Stokes. Como se trata de la forma de la función f (Re), la condición buscada debe referirse a los valores del número de Reynolds, y como el número Re y la velocidad u (para las dimensiones dadas del cuerpo) son proporcionales entre sí, está claro que la condición de velocidad pequeña debe expresarse como una condición de pequeñez del número sin dimensiones Re:

$$\mathrm{Re} = \frac{au}{\nu} \ll 1.$$

De esto se deduce que la condición de ser «suficientemente pequeña» la velocidad es de carácter relativo. La magnitud verdadera de las velocidades permisibles depende de las dimensiones del cuerpo en movimiento (y de la viscosidad del líquido). Si las dimensiones son muy pequeñas, por ejemplo, las de las diminutas partículas en suspensión en un líquido que realizan un movimiento browniano, la fórmula de Stokes se puede aplicar incluso para velocidades que, desde otro punto de vista, ya no se podrían considerar pequeñas.

Si una esfera se desplaza por un líquido solicitada por una fuerza exterior P, por ejemplo, la de la gravedad teniendo en cuenta la pérdida parcial del peso en el líquido, al fin y al cabo se establece un movimiento uniforme a una velocidad en que la fuerza P estará exactamente compensada por la fuerza de la resistencia. De la ecuación $P=F$ se halla que esta velocidad será

$$u = \frac{P}{6\pi a\eta}.$$

Este fórmula se utiliza frecuentemente para determinar la viscosidad del líquido midiendo la velocidad de caída de una esferita sólida en el líquido. La viscosidad también se puede determinar con la fórmula de Poiseuille midiendo la velocidad de salida del líquido de un tubo por el cual se hace fluir a determinada diferencia de presiones.

Con la fórmula de Stokes está relacionado el métotodo de medición de la carga elemental aplicado por primera vez por Millikan para medir la carga del electrón. En estos experimentos, pequeñísimas gotas obtenidas pulverizando aceite líquido, se introducen en el espacio entre las dos armaduras de un condensador plano. Las gotitas llevan cargas adquiridas por electrización al pulverizarse o absorber iones del aire. Observando con el microscopio la caída de las gotitas debido solamente a su peso y determinada la velocidad, se puede hallar el radio con ayuda de la fórmula de Stokes, y después la masa de la gotita (cuya densidad se conoce). Después, eligiendo convenientemente la diferencia de potencial de las armaduras del condensador, se puede conseguir que la gota se pare: la fuerza de la gravedad dirigida hacia abajo se compensa con la eléctrica dirigida hacia arriba y que actúa sobre la gota cargada. Conociendo el peso de la gota y la intensidad del campo eléctrico, se puede calcular la carga de la gota. Estas mediciones demuestran que las cargas de las gotas resultan siempre iguales a un múltiplo entero de determinada magnitud: esta magnitud, evidentemente, será la carga elemental.

§ 122. Turbulencia

La corriente del líquido, estudiada en el § 119, que fluye por un tubo, se caracteriza por la regularidad y suavidad de movimiento: cada partícula del líquido se desplaza según determinada trayectoria rectilínea y todo el aspecto de la corriente representa una especie de movimiento de diferentes capas del líquido a distintas velocidades, deslizándose unas con respecto a las otras. Este movimiento regular, estacionario del líquido se denomina *laminar*.

Resulta, sin embargo, que la corriente del líquido conserva este carácter solamente a números de Reynolds no muy elevados. Cuando fluye por un tubo, este número se puede determinar por la fórmula $Re = ud/\nu$, donde d es el diámetro del tubo y u, la velocidad media

del líquido. Si, por ejemplo, se aumenta la velocidad de la corriente (por un tubo de diámetro dado), en un momento determinado cambia por completo el carácter del movimiento. Este se convierte en irregular. En lugar de líneas suaves, las partículas describen trayectorias complicadas, sinuosas y que varían continuamente. Este movimiento se denomina *turbulento*.

La diferencia de los dos tipos de movimiento se revela claramente al observar la corriente del líquido por un tubo de vidrio, si se introduce en el flujo, mediante un tubito, un poco de líquido coloreado. A pequeñas velocidades, el líquido coloreado es arrastrado por la corriente fundamental en forma de hilo recto delgado, mientras que a grandes velocidades, este hilo se rompe y el líquido coloreado se mezcla rápida y casi uniformemente por toda la corriente.

Si se sigue atentamente la variación de la velocidad del líquido en un punto cualquiera del flujo turbulento, se observarán fluctuaciones caóticas, irregulares de la velocidad alrededor de cierto valor medio. Los valores medios de la velocidad describen el movimiento del líquido en el cual se considera que estas irregulares fluctuaciones turbulentas se han amortiguado. Esta velocidad media es la que se tiene en cuenta cuando se habla simplemente de la velocidad del flujo turbulento del líquido.

La mezcla producida por el movimiento turbulento de un líquido es un mecanismo de transmisión de la impulsión mucho más eficaz que el proceso de transmisión molecular mediante el rozamiento interno del flujo laminar. Por esta causa, el perfil de las velocidades según la sección del tubo en el flujo turbulento, se diferencia considerablemente de la distribución de las velocidades en el flujo laminar. En este último, la velocidad aumenta gradualmente desde la pared del tubo hasta el eje. En la corriente turbulenta, la velocidad casi es constante por la mayor parte del área de la sección del tubo y solamente en una delgada capa adyacente a la pared, disminuye rápidamente hasta el valor cero (como debe tener en la misma pared).

El pequeño papel de la viscosidad en comparación con la mezcla turbulenta tiene consecuencias más generales: la viscosidad, en general, no influye directamente en las propiedades del movimiento turbulento. Por eso, estas propiedades vienen determinadas por menor número de magnitudes que en el movimiento

laminar; entre ellas ya no se tiene el coeficiente de viscosidad del líquido. La posibilidad de formar combinaciones de magnitudes de tales o cuales dimensiones a partir de las magnitudes que quedan, se reduce cada vez más y, debido a ello, la aplicación del método de semejanza puede dar inmediatamente resultados más concretos.

Hallemos, por ejemplo, la dependencia entre la velocidad media u de la corriente que fluye por un tubo, y el gradiente de la presión que hace fluir la corriente, es decir, la relación $\Delta p/L$, donde Δp es la diferencia de presiones de los extremos del tubo, y L, la longitud del mismo. Las dimensiones de la magnitud $\Delta p/L$ son $g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-2}$. Para que resulten estas dimensiones, la única combinación que se puede hacer con las magnitudes de que disponemos (velocidad u, diámetro d del tubo y densidad del liquido ρ) es $\rho u^2/d$. Por eso se puede afirmar que

$$\frac{\Delta p}{L} = \text{const}\, \frac{\rho u^2}{d},$$

donde const es un coeficiente numérico. De esta manera tenemos que en la corriente turbulenta que fluye por un tubo, la velocidad media al cuadrado (y no simplemente la velocidad como en el flujo laminar) es proporcional al gradiente de la presión. No obstante, hay que tener en cuenta que esta ley solamente se cumple con aproximación, ya que no se ha tenido en cuenta la influencia de la capa límite, en la cual disminuye rápidamente la velocudad y, por consiguiente, la viscosidad desempeña un considerable papel.

Ya se ha dicho que la corriente que fluye por un tubo se convierte en turbulenta a valores considerables del número de Reynolds. La experiencia enseña que para ello, el número Re no debe ser inferior a 1700. Para menores valores de Re, la corriente laminar es completamente estable. Esto significa que al perturbar un flujo mediante un agente exterior cualquiera (una sacudida del tubo, irregularidades en la entrada del tubo, etc.), las alteraciones que se producen en el flujo laminar, se amortiguan rápidamente. Por el contrario, cuando $Re > 1700$, las perturbaciones del flujo acarrean la interrupción del régimen laminar y dan origen a la turbulencia. Tomando excepcionales medidas de precaución para disminuir las perturbaciones inevitables, se puede desplazar la transición

al régimen turbulento a valores de Re mucho más elevados; se ha conseguido observar el flujo laminar en un tubo incluso a Re=50 000.

La turbulencia es característica, en general, cuando los valores del número de Reynolds son grandes. La turbulencia no sólo se produce al fluir un líquido (o gas) por un tubo, sino también al contornear diferentes sólidos o, lo que es lo mismo, al desplazarse estos sólidos por el interior del líquido. Detengámonos en el examen de este fenómeno.

En concordancia con la ley de semejanza explicada en el § 120, es indiferente cuál es la causa del gran valor del número de Reynolds: las grandes dimensiones a del cuerpo, la velocidad u o el pequeño valor de la viscosidad η. En este sentido de puede decir que a elevados números de Reynolds, el líquido se comporta como si poseyera muy poca viscosidad. Pero esto se refiere solamente a los líquidos que fluyen lejos de las paredes sólidas: mientras que junto a la superficie del sólido se forma una delgada *capa límite* o superficial en la cual la velocidad disminuye desde el valor correspondiente al movimiento sin rozamiento, hasta cero, que corresponde a la adhesión del líquido viscoso a la pared. La capa límite será tanto más delgada, cuanto mayor sea el número de Reynolds. En el interior de esta capa la viscosidad varía rápidamente y, por lo tanto, la viscosidad del líquido desempeña determinado papel.

Las propiedades de la capa límite conducen al importante fenómeno del llamado *desprendimiento* o *disrupción del flujo* al contornear un cuerpo.

El líquido, al pasar sobre un cuerpo, al principio se desplaza por la parte anterior del mismo, que se ensancha. En este caso parece que las capas o estratos, del líquido se comprimen y en correspondencia con ello, aumenta la velocidad y disminuye la presión, como se desprende de la ecuación de Bernoulli (V. el § 61). Al pasar el líquido por la parte posterior del cuerpo, que va disminuyendo, parece que las capas van ensanchándose, la velocidad disminuye y la presión se eleva. Así tenemos que en esta parte del flujo, la presión aumenta en dirección al movimiento, es decir, surge una diferencia de presiones que se contrapone al movimiento del líquido. Esta diferencia de presiones que surgen en el flujo fundamental, actúa también sobre el líquido de la capa límite, frenándola. Las partículas del líquido de la capa límite, que se desplazan más lentamente que el líquido de las capas

exteriores, empiezan a moverse con mayor lentitud aún y, a un aumento suficiente de la presión (a medida que nos desplazamos a lo largo del cuerpo sumergido) se paran incluso, y después empiezan a moverse en dirección contraria. De esta manera, cerca de la superficie del cuerpo surge un movimiento de retroceso, a pesar de que el flujo fundamental continúa avanzando como antes. A medida que nos desplazamos más y más a lo largo del cuerpo, el flujo invertido o contracorriente se ensancha cada vez más y, al fin y al cabo, desplaza al flujo exterior y se produce el desprendimiento o la separación de la corriente de la pared.

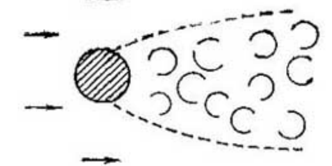


Fig. 3.

Pero este movimiento de flujo invertido resulta completamente inestable y se convierte en seguida en turbulento. La turbulencia se propaga según la corriente del líquido y, a consecuencia de ello, detrás del cuerpo se produce una larga zona de líquido en movimiento turbulento, denominada *estela turbulenta* (de flujo), como esquemáticamente se representa en la fig. 3. Para una esfera, por ejemplo, la estela surge aproximadamente para los valores de $Re \approx 1\,000$ (siendo $Re = \frac{du}{\nu}$, donde d es el diámetro de la esfera). A grandes números de Reynolds, la estela turbulenta es la fuente principal de la resistencia del cuerpo que se desplaza por un líquido. En estas condiciones, para determinar la ley de la resistencia se pueden utilizar de nuevo las razones de unidades dimensionales. La fuerza F de resistencia que surfe un cuerpo de forma determinada, puede depender solamente de las dismensiones del cuerpo a, de la velocidad del mismo u y de la densidad del líquido ρ, pero no de la viscosidad del líquido. De estas tres magnitudes solamente se puede formar una combinación con las dimensiones de fuerza, a saber, el producto $\rho u^2 a^2$. Por eso se puede afirmar que

$$F = \text{const}\, \rho u^2 a^2,$$

donde la const es un coeficiente que depende de la forma del cuerpo. De esta manera tenemos que a grandes números de Reynolds, la fuerza de resistencia es proporcional al cuadrado de la velocidad (esta circunstancia se conoce con el nombre de *ley de resistencia de Newton*). Esta fuerza también es proporcional al cuadrado de las dimensiones lineales del cuerpo, que es lo mismo que ser proporcional al área de la sección transversal (la cual es proporcional a a^2). Por último, la fuerza de resistencia resulta proporcional a la densidad del líquido. Recuérdese que en el caso contrario, de números pequeños de Reynolds, la resistencia del líquido es proporcional a la viscosidad del mismo y no depende de la densidad. Mientras a pequeños valores de Re, la resistencia viene determinada por la viscosidad del líquido, a grandes Re a primer plano pasa la influencia de la inercia (de la masa) del líquido.

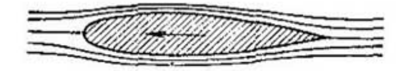


Fig. 4.

La resistencia a grandes números de Reynolds depende en alto grado de la forma del cuerpo. La forma del cuerpo determina el punto de separación de la corriente y con ello, la anchura de la estela. Cuanto más estrecha sea la estela, tanto menor será la resistencia relacionada con la misma. Esta circunstancia determina la elección de la forma del cuerpo para que sufra la menor resistencia posible. Esta forma se dice que es *aerodinámica*.

El cuerpo aerodinámico debe ser redondeado por delante y alargado por detrás afilándose suavemente hacia el extremo, como se representa en la fig. 4 (el dibujo puede representar el perfil de la sección longitudinal de un cuerpo de rotación alargado, y puede ser la sección de una «ala» de gran envergadura). Los flujos que resbalan a lo largo de un cuerpo de esta clase parece que se juntan suavemente por detrás, sin desviarse mucho hacia lado alguno; con ello se evita la rápida elevación de la presión en la dirección del flujo. El desprendimiento de la corriente se produce solamente junto al extremo agudo, por lo cual, la anchura de la estela turbulenta es muy pequeña.

Al hablar de la resistencia a grandes velocidades hay

que recordar que todo lo dicho se refiere a velocidades pequeñas con respecto a la del sonido, es decir, cuando el líquido se puede considerar incompresible.

§ 123. Gases enrarecidos

Todas las conclusiones sacadas en los §§ 113 y 118 sobre los procesos de transporte en los gases, son justas mientras el gas no esté muy enrarecido. Precisamente el recorrido de las moléculas debe ser pequeño en comparación con las dimensiones de los cuerpos considerados (del recipiente en que se halla el gas, de los cuerpos que se desplazan a través del gas, etc.). Sin embargo, ya a las presiones de 10^{-3}—10^{-4} mm Hg, el recorrido aumenta hasta 10—100 cm, igualándose e incluso superando las dimensiones habituales de los instrumentos. Con una situación análoga nos encontramos en las cuestiones relacionadas con los vuelos espaciales alrededor de la Tierra: ya a la altura de unos 100 km, el recorrido de las partículas del gas ionizado a esa altura es de decenas de metros.

Aquí denominaremos gases enrarecidos a los que el recorrido de las moléculas sea grande en comparación con las dimensiones del cuerpo. Este criterio depende no sólo del estado del propio gas, sino también de las dimensiones de los cuerpos que realmente se estudian. Por eso, un mismo gas puede comportarse como enrarecido y como no enrarecido, según las condiciones en que se halle.

Veamos la transmisión de calor entre dos láminas sólidas calentadas a distintas temperaturas e introducidas en un gas. El mecanismo de este proceso en gases no enrarecidos y enrarecidos es completamente diferente. En el primer caso, la transmisión de calor de la pared más caliente a la menos caliente se efectúa mediante una «difusión de energía» gradual que se transmite de molécula a molécula al chocar entre sí. Pero si el recorrido l de las moléculas del gas es grande en comparación con la distancia h entre las láminas, las moléculas, en el espacio entre las placas, no sufren ninguna colisión prácticamente entre sí y, al reflejarse desde una lámina, se desplazan libremente hasta chocar con la otra. Las moléculas que han adquirido de la lámina más caliente cierta energía, se alejan de esta lámina y después, al chocar con la menos caliente, le ceden parte de la energía.

Es evidente que no tiene ningún sentido hablar del

gradiente de temperatura en el espacio entre las láminas. Pero, por analogía con la expresión $q=-\varkappa\frac{dT}{dx}$ del flujo de calor, determinemos ahora la «conductibilidad térmica» del gas enrarecido mediante la relación

$$q=-\varkappa\frac{T_2-T_1}{h},$$

donde T_2-T_1 es la diferencia de temperatura de las láminas. El orden de magnitud de este coeficiente se puede apreciar directamente por analogía con la expresión deducida en el § 113 para la conductibilidad térmica corriente

$$\varkappa\sim\frac{vlnc}{N_0}.$$

Sin necesidad de repetir de nuevo todos los razonamientos, baste observar que en lugar de la colisiones de las moléculas entre sí, tenemos que las moléculas chocan directamente con las láminas, por eso el recorrido libre l de esta fórmula habrá que sustituirlo por la distancia entre las láminas h:

$$\varkappa\sim\frac{vhnc}{N_0}$$

(recordemos que c es el calor molar del gas; v, la velocidad eficaz de las moléculas, y n, el número de moléculas por cm³). Colocando aquí $n=p/kT$ y sustituyendo el producto N_0k por la constante de los gases R, se obtiene

$$\varkappa\sim ph\frac{vc}{RT}.$$

Se ve que la «conductibilidad térmica» de un gas enrarecido es proporcional a la presión del mismo, en contraposición a la conductibilidad térmica de un gas no enrarecido, que no depende de la presión. Sin embargo hay que subrayar que esta conductibilidad aquí ya no es una magnitud característica del gas, sino que depende también de la distancia h entre los dos cuerpos.

En la disminución de la conducción de calor, con la presión, de un gas enrarecido se basa la utilización del espacio en que se ha hecho el vacío para el aislamiento térmico, por ejemplo, en los llamados frascos de Dewar para conservar los gases licuados, recipien-

tes de doble pared donde se ha hecho el vacío. A medida que se va haciendo el vacío, al principio no varía la conducción del calor del aire y sólo cuando el recorrido de las moléculas se puede comparar con la distancia entre las paredes del recipiente, la conducción del calor empieza a bajar rápidamente.

Un carácter análogo tiene también el rozamiento interno en los gases enrarecidos. Sean, por ejemplo, dos superficies sólidas, entre las cuales hay una capa de gas enrarecido, y que se desplazan una con respecto a la otra a la velocidad u. El «coeficiente de viscosidad» del gas lo determinaremos de la relación

$$\Pi = \eta \frac{u}{h},$$

donde Π es la fuerza de rozamiento (por cm²) que actúa sobre las superficies sólidas, y h, la distancia entre ellas. Sustituyendo en la fórmula obtenida en el § 118, $\eta \sim nmvl$, el recorrido l por h, se obtiene

$$\eta \sim nmvh.$$

Colocando en esta fórmula $n = p/kT$ y $kT \sim mv^2$, se obtiene definitivamente que

$$\eta \sim \frac{ph}{v}.$$

Así se tiene que el «coeficiente de viscosidad» del gas enrarecido también es proporcional a la presión. Lo mismo que la conductibilidad térmica, esta magnitud no sólo depende de las propiedades del mismo gas, sino también de las dimensiones características que figuran en el problema considerado.

Apliquemos el valor obtenido de η para apreciar la fuerza de resistencia F que sufre un cuerpo que se desplaza por un gas enrarecido. En este caso por h se comprenderán las dimensiones lineales a del cuerpo. La fuerza de rozamiento por cm² de la superficie del cuerpo será

$$\Pi \sim \eta \frac{u}{a} \sim \frac{pu}{v},$$

siendo u la velocidad del cuerpo. Multiplicando esta fuerza por el área de la superficie S del cuerpo, se obtiene

$$F \sim \frac{upS}{v}.$$

De esta manera tenemos que la resistencia que ofrece el gas enrarecido, es proporcional al área de la super-

ficie del cuerpo, a diferencia de la resistencia en un gas no enrarecido, que es proporcional a las dimensiones lineales del cuerpo.

Dentengámonos, además, en ciertos fenómenos interesantes relacionados con la salida de un gas enrarecido por estrechos orificios, de dimensiones pequeñas en comparación con el recorrido de las moléculas. Esta salida, denominada *efusión*, no se parece en nada a la salida o escape habitual a través de un orificio grande por el cual el gas sale en forma de chorro continuo. En la efusión, las moléculas salen del recipiente independientemente una de otra, formando un «haz molecular», en el cual cada molécula se desplaza a la misma velocidad con que ha llegado al orificio. En la efusión, la velocidad de salida del gas, es decir, el número de moléculas que salen por segundo del orificio, es una magnitud de orden igual al producto Snv, donde S es el área del orificio. Como $n=p/kT$, y $v \sim \sqrt{kT/m}$, tendremos que

$$Snv \sim \frac{pS}{\sqrt{mkT}}.$$

Señalemos que la velocidad de efusión disminuye con el aumento de la masa de las moléculas. Por eso, en la efusión de una mezcla de dos gases, el gas saliente será rico en el componente más ligero. En este fenómeno se basa uno de los métodos más usados de separación de isótopos.

Sean dos recipientes con gases a diferentes temperaturas, T_1 y T_2, y que se comunican entre sí mediante un pequeño orificio o un tubo de pequeño diámetro. Si los gases no estuviesen enrarecidos, en ambos recipientes se establecería la misma presión, de manera que en el orificio, las fuerzas con que ambos gases actúan uno sobre el otro, fuesen iguales. Sin embargo, para los gases enrarecidos estas consideraciones pierden el sentido, ya que las moléculas pasan libremente a través del orificio sin chocar entre sí. En este caso, las presiones p_1 y p_2 se establecen de manera que el número de moléculas que pasan por el orificio en ambos sentidos, sea el mismo. Según la fórmula obtenida para la velocidad de salida, esto significa que debe cumplirse la condición

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}.$$

Así tenemos que en ambos recipientes se establece una presión distinta, siendo así que en el de temperatu-

ra más elevada la presión será mayor. Este fenómeno se denomina *efecto de Knudsen*. Hay que tenerlo en cuenta, en particular, al medir presiones muy bajas, ya que la diferencia de temperatura del gas que se estudia y del gas del instrumento de medición, acarrea también la corrrespondiente diferencia de presión.

§ 124. Superfluidez

Ya se ha indicado que el helio líquido es un cuerpo físico excepcional por sus propiedades, un «líquido cuántico» cuyas propiedades no se pueden comprender basándose en las concepciones de la Mecánica clásica. Esto ya se revela en el hecho de que el helio permanece líquido a todas las temperaturas incluso hasta la de cero absoluto (V. el § 72).

El helio pasa al estado líquido a 4,2° K. A la temperatura de unos 2,2° *K*, el helio, permaneciendo líquido, sufre otro cambio, una transición de fase de segundo orden (V. el § 74). El helio líquido a temperaturas superiores al punto de transición se denomina helio *I*, y el de temperatura inferior, helio *II*. Las propiedades que se describen a continuación, corresponden al helio *II*.

Una de estas propiedades es la enorme velocidad de transmisión del calor del helio líquido. Las diferentes temperaturas de los extremos de un tubo capilar lleno de helio se igualan con extremada rapidez, así que el helio *II* resulta ser el mejor de los conocidos conductores del calor. Esta propiedad, dicho sea de paso, explica la variación que salta a la vista al observar visualmente la transformación del helio *I* en helio *II*: la superficie del líquido, que hierve continuamente, al alcanzar el punto de transición súbitamente se tranquiliza y se hace lisa. La causa consiste en que debido a la gran rapidez de sustracción del calor de las paredes del recipiente, en éstas no se forman las burbujas de vapor características de la ebullición y el helio *II* se evapora solamente de su superficie descubierta.

No obstante, la propiedad fundamental, primaria, del helio líquido es otra, la denominada *superfluidez*, descubierta por P. L. Kápitsa. Se trata de la viscosidad del helio líquido.

La viscosidad de un líquido puede medirse según la velocidad con que fluye por finos capilares. Pero en el caso considerado este método no sirve y se necesita un método que permita el paso a mayor cantidad de

líquido que en el capilar. Esto se consigue en el experimento en el que el helio *II* fluye por una rendija muy estrecha (de unos 0,5μ) entre dos discos pulidos de vidrio (fig. 5). Sin embargo, incluso en estas condiciones, no se consigue revelar ninguna viscosidad del helio líquido, lo cual testimonia que es igual a cero. La ausencia de viscosidad en el helio *II* se denomina superfluidez.

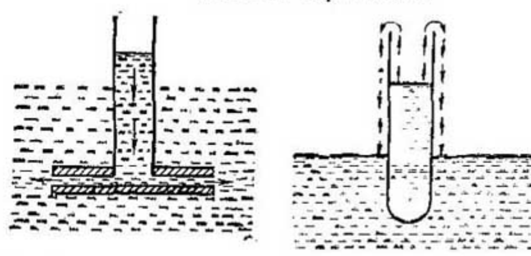


Fig. 5. Fig. 6.

Con la superfluidez del helio *II* está directamente relacionado el fenómeno de flujo de película. Los niveles del helio líquido de dos recipientes separados por un tabique o pared, se igualan con el tiempo. Esto trasiego se efectúa por una finísima película (de unos centenares de angstromes de espesor) formada por el helio líquido en las paredes; película que en este caso desempeña la función de sifón (fig. 6). El propio hecho de formarse la película no es una propiedad peculiar sólo del helio *II*. Cualquier líquido que moje una superficie sólida forma una película. Sin embargo, en los líquidos corrientes, la formación de la película y su expansión por la superficie, se efectúan con extremada lentitud debido a la viscosidad del líquido. Mientras que la formación y desplazamiento de la película del helio *II* se producen rápidamente debido a la superfluidez del mismo. La velocidad del flujo de película llega a ser de decenas de centímetros por segundo. Arriba se ha hablado de la viscosidad del helio medida por la velocidad a que fluye el líquido por una rendija fina. Pero la viscosidad del líquido puede medirse también de otra manera. Si un disco o cilindro suspendido y sumergido en un líquido efectúa oscilaciones de torsión alrededor del eje, el rozamiento que sufre y que frena las oscilaciones será una medida de apreciación de la viscosidad. Resulta que en estas

mediciones, el helio *II* revela una pequeñísima viscosidad, que no es igual a cero ni mucho menos (es del orden de 10^{-5} poises).

La teoría que explica estas propiedades paradójicas del helio líquido, no se puede exponer aquí antes de explicar los fundamentos de la mecánica cuántica (esta teoría la ha expuesto L. D. Landáu). No obstante describiremos el cuadro físico a que nos lleva esta teoría.

Generalmente se considera como cosa que se cae por su peso, que para describir el movimiento de un líquido es suficiente por completo indicar la velocidad en cada lugar de la corriente. Pero este postulado resulta injusto para describir el movimiento del líquido cuántico, como lo es el helio *II*.

Resulta que el helio *II* puede efectuar dos movimientos al mismo tiempo, así que para describir la corriente hay que indicar el valor de dos velocidades, y no de una, para cada punto de la misma. Para mayor claridad supongamos que el helio *II* es una mezcla de dos líquidos, dos componentes, que pueden desplazarse independientemente «uno a través del otro» sin rozamiento entre sí. Pero en realidad el líquido es uno, y hay que subrayar que este modelo de «líquido doble» del helio *II* no es más que un cómodo método para describir los fenómenos que se producen. Como cualquier descripción de los fenómenos cuánticos utilizando términos clásicos, este método no es completamente adecuado; cosa natural si se recuerda que nuestras concepciones y representaciones son una reflexión de todas los fenómenos, cosas, etc. con que se tropieza en la vida corriente, mientras que los fenómenos cuánticos generalmente se revelan en un micromundo inaccesible a nuestras percepciones directas.

Cada uno de los dos movimientos simultáneos del helio líquido está relacionado con el desplazamiento de una masa determinada de líquido. En este sentido se puede hablar de las densidades de ambas «componentes» del helio *II*, aunque hay que subrayar de nuevo que esta terminología no significa de ninguna manera la división real de los átomos de la sustancia en dos categorías. Cada uno de los dos movimientos es una propiedad colectiva de gran número de unos mismos átomos del líquido.

Ambos movimientos son completamente distintos por sus propiedades. Uno de los movimientos se produce como si la «componente» correspondiente no

poseyera viscosidad alguna; esta componente se denomina *superfluida*. La otra componente, denominada *normal*, se mueve como un líquido viscoso corriente. Con esto no se acaban las diferencias entre las dos clases de movimiento en el helio *II*. La diferencia más importante reside en que la componente normal transporta calor en su movimiento, mientras que el movimiento superfluido no va acompañado de transporte alguno de calor. En cierto sentido se puede decir que la componente normal es el propio calor, que en el helio líquido se independiza separándose de la masa común del líquido y parece que adquiere la capacidad de desplazarse con respecto a cierto «campo» o «fondo» que se halla a la temperatura del cero absoluto. Este cuadro se diferencia radicalmente de la representación clásica, habitual, del calor como movimieno desordenado de átomos inseparable de toda la masa de la sustancia.

Estos conceptos permiten explicar directamente los resultados principales de los experimentos descritos. Antes que nada se elimina la contradicción entre las mediciones de la viscosidad del líquido según el rozamiento que sufre el disco al girar, y según fluye el líquido a través de la rendija. En el primer caso, el disco se frena porque al girar en el helio líquido, roza con la parte «normal» y en realidad se mide la viscosidad de esta componente. En el segundo caso, por la rendija fluye la parte superfluida del helio, mientras que la componente normal, que posee viscosidad, se detiene «infiltrándose» por la rendija muy lentamente; así, en este experimento se determina que la componente superfluida no posee viscosidad. Pero como el movimiento superfluido no transporta calor, al fluir el helio por la rendija parece como si se filtrase el líquido sin el calor, y éste se quedase en el recipiente. En el caso límite ideal, sería suficiente una fina rendija para que el líquido que fluye se hallase a la temperatura de cero absoluto. En el experimento real, el líquido que fluye tiene una temperatura más baja que la del recipiente, pero no igual al cero absoluto. Así, al comprimir el helio *II* para hacerlo pasar por un filtro poroso, se consigue disminuir la temperatura del helio en 0,3—0,4°, que para las temperaturas de no más de 1—2° *K*, es una gran magnitud.

Con la misma naturalidad se explica la enorme velocidad de conducción del calor del helio *II*. En lugar del lento proceso de transporte molecular de energía

en la conducción habitual del calor, en este caso se produce un rápido proceso de transporte de calor por el flujo de la componente normal del líquido. La relación del proceso de conducción de calor en el helio *II* con la aparición de movimiento en el mismo, se demuestra claramente con un experimento, cuya idea reside en lo siguiente: ante el orificio de un pequeño recipiente lleno de helio líquido y sumergido en helio líquido, se coloca una aleta ligera (fig. 7). Al calentar el helio del recipiente pequeño, la aleta se desvía. Esto se debe a que el calor sale del recipiente pequeño en forma de chorro de la componente viscosa normal, el cual desvía la aleta que se halla ante el orificio. Al encuentro de este chorro penetra

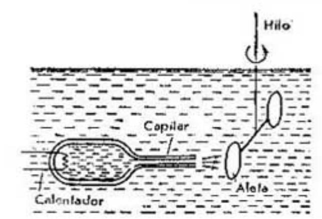


Fig. 7.

en el recipiente una corriente de la componente superfluida, de manera que la cantidad real de líquido del recipiente pequeño no varía, permaneciendo lleno. Como no posee viscosidad, la componente superfluida no mueve la aleta al contornearla.

Las dos componentes del helio *II* se revelan directamente en el experimento cuya idea consiste en que al girar un recipiente cilíndrico con helio líquido, parte de la masa, la componente normal, que roza con la superficie de las paredes, es arrastrada, mientras que la parte superfluida debe permanecer en reposo (en el experimento real, el giro se sustituye por oscilaciones de torsión en recipiente de una pila de gran número de discos delgados, con lo cual aumenta el área de la superficie que arrastra al líquido). A temperaturas superiores a la del punto de transición (helio *I*), todo el líquido se halla en estado normal y todo es arrastrado por las paredes que giran. En el punto de transición aparece por primera vez una nueva propiedad cualitativa del líquido: la componente superfluida; en esto reside la naturaleza de la transición de fase de segundo orden en el helio líquido. A medida que va bajando la temperatura, la parte

de la componente superfluida aumenta y a la temperatura del cero absoluto, el líquido debe transformarse todo en superfluido. En la fig. 8 se representa el aspecto de la dependencia con respecto a la temperatura, de la relación entre la densidad ρ_n de la componente normal del helio líquido y la densidad total del líquido ρ (se sobrentiende que la suma de las densidades de las componentes normal, ρ_n, y superfluida, ρ_s, siempre es igual a la densidad total, ρ).

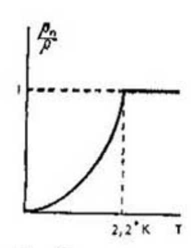


Fig. 8.

Por último, detengámonos en otro fenómeno más del helio líquido, relacionado con la propagación de las ondas acústicas por el líquido. Como se sabe, en un líquido corriente, las ondas sonoras son la propagación por el mismo de un proceso de compresiones y dilataciones. En este caso, cada partícula del líquido efectúa un movimiento oscilatorio, desplazándose alrededor de una posición media de equilibrio, a una velocidad que varía periódicamente. Pero en el helio *II* se pueden producir simultáneamente dos distintos movimientos a diferentes velocidades. Debido a ello aparecen dos posibilidades, diferentes en esencia, de movimiento de la onda acústica. Si ambas componentes del líquido efectúan el movimiento oscilatorio en el mismo sentido como si se desplazacen juntas, tendremos una onda sonora del mismo carácter que la del líquido corriente.

Pero las dos componentes también pueden efectuar las oscilaciones en sentidos opuestos, desplazándose al encuentro «una por el interior de la otra», de manera que la cantidad de masa transportada en uno y otro sentido casi se compensa. En esta onda, onda del segundo sonido denominada *onda de temperatura* o *de entropía* o simplemente *segundo sonido*, casi no se producen compresiones y dilataciones del líquido. Pero en el líquido tienen lugar oscilaciones periódicas de temperatura, ya que las mutuas oscilaciones de las componentes normal y superfluida, en realidad son oscilaciones del calor con respecto a un «campo o fondo superfluido». Así se tiene que la onda del segundo sonido es una especie de «onda de temperatura»; por consiguiente es natural que para crear una onda de éstas, haya que utilizar una fuente en forma de calentador de temperatura periódicamente variable.

Todo el tiempo se ha estado hablando del helio líquido. Hay que concretar que lo dicho se refiere a uno de los isótopos del helio, al isótopo corriente He^4 o helio 4. Además existe otro isótopo más raro,

el He^3 o helio 3. Aplicando los métodos de la Física nuclear se puede obtener este isótopo en suficientes cantidades para la licuefacción y experimentación del mismo. Esto también es un «líquido cuántico», pero un líquido de propiedades completamente diferentes y, en particular, no superfluido. Aunque químicamente los dos isótopos del helio son completamente idénticos, entre ellos hay una diferencia excepcionalmente importante debido a que los núcleos de los átomos del He^4 constan de un número par de partículas (protones y neutrones), mientras que los del He^3, constan de un número impar de las mismas. Esta diferencia conduce a que las propiedades cuánticas de ambas sustancias sean completamente distintas y con ello, las cualidades físicas de los correspondientes líquidos.

INDICE ALFABÉTICO

A NUESTROS LECTORES:

«Mir» edita libros soviéticos traducidos al español, inglés, francés y árabe. Entre ellos figuran las mejores obras de las distintas ramas de la ciencia y técnica: manuales para los centros de enseñanza superior y escuelas tecnológicas; literatura sobre ciencias naturales y médicas. También se incluyen monografías, libros de divulgación científica y ciencia ficción.
Dirijan sus opiniones a Editorial «Mir», 1 Rizhski per, 2, 129820, Moscú, I-110, GSP, URSS